

Université de Montréal

**Environnement local des défauts structuraux et ordre à moyenne portée dans le  
silicium amorphe**

par  
Paule Dagenais

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)  
en physique

décembre, 2014

© Paule Dagenais, 2014.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Environnement local des défauts structuraux et ordre à moyenne portée dans le  
silicium amorphe**

présenté par:

Paule Dagenais

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

|                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| François Schiettekatte, | président-rapporteur   |
| Laurent J. Lewis,       | directeur de recherche |
| Sjoerd Roorda,          | codirecteur            |
| Normand Mousseau,       | membre du jury         |

Mémoire accepté le: 29 avril 2015

## RÉSUMÉ

Malgré une vaste littérature concernant les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du silicium amorphe (a-Si), la structure microscopique de ce semi-conducteur covalent échappe jusqu'à ce jour à une description exacte. Plusieurs questions demeurent en suspens, concernant par exemple la façon dont le désordre est distribué à travers la matrice amorphe : uniformément ou au sein de petites régions hautement déformées ? D'autre part, comment ce matériau relaxe-t-il : par des changements homogènes augmentant l'ordre à moyenne portée, par l'annihilation de défauts ponctuels ou par une combinaison de ces phénomènes ?

Le premier article présenté dans ce mémoire propose une caractérisation des défauts de coordination, en terme de leur arrangement spatial et de leurs énergies de formation. De plus, les corrélations spatiales entre les défauts structuraux sont examinées en se basant sur un paramètre qui quantifie la probabilité que deux sites défectueux partagent un lien. Les géométries typiques associées aux atomes sous et sur-coordonnés sont extraites du modèle et décrites en utilisant les distributions partielles d'angles tétraédriques. L'influence de la relaxation induite par le recuit sur les défauts structuraux est également analysée.

Le second article porte un regard sur la relation entre l'ordre à moyenne portée et la relaxation thermique. De récentes mesures expérimentales montrent que le silicium amorphe préparé par bombardement ionique, lorsque soumis à un recuit, subit des changements structuraux qui laissent une signature dans la fonction de distribution radiale, et cela jusqu'à des distances correspondant à la troisième couche de voisins.[1, 2] Il n'est pas clair si ces changements sont une répercussion d'une augmentation de l'ordre à courte portée, ou s'ils sont réellement la manifestation d'un ordonnement parmi les angles dièdres, et cette section s'appuie sur des simulations numériques d'implantation ionique et de recuit, afin de répondre à cette question. D'autre part, les corrélations entre les angles tétraédriques et dièdres sont analysées à partir du modèle de a-Si.

**Mots clés:** Silicium amorphe, ordre à moyenne portée, défauts structuraux.

## TABLE DES MATIÈRES

|  |            |
|--|------------|
| <b>RÉSUMÉ</b>  | <b>iii</b> |
| <b>TABLE DES MATIÈRES</b>                            | <b>iv</b>  |
| <b>LISTE DES TABLEAUX</b>                            | <b>vi</b>  |
| <b>LISTE DES FIGURES</b>                             | <b>vii</b> |
| <b>LISTE DES ANNEXES</b>                             | <b>ix</b>  |
| <b>DÉDICACE</b>                                      | <b>x</b>   |
| <b>REMERCIEMENTS</b>                                 | <b>xi</b>  |
| <b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION</b>                     | <b>1</b>   |
| 1.1 Motivation                                       | 1          |
| 1.1.1 Intérêt théorique                              | 1          |
| 1.1.2 Intérêt technologique                          | 1          |
| 1.2 Structure microscopique                          | 2          |
| 1.3 Fabrication                                      | 4          |
| 1.4 Caractérisation d'un échantillon expérimental    | 5          |
| 1.5 Objectifs  | 6          |
| <b>CHAPITRE 2 : MÉTHODOLOGIE</b>                     | <b>7</b>   |
| 2.1 Choix du modèle numérique                        | 7          |
| 2.2 Choix du potentiel interatomique                 | 14         |
| 2.2.1 Stillinger-Weber                               | 14         |
| 2.2.2 Ziegler-Biersack-Littmark                      | 18         |
| 2.3 Simulations numériques par dynamique moléculaire | 21         |
| 2.3.1 Relaxation thermique                           | 21         |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 2.3.2 | Implantation d'atomes hautement énergétiques . . . . . | 23 |
|-------|--|----|

### **CHAPITRE 3 : UNDERSTANDING SUBTLE CHANGES IN MEDIUM-RANGE ORDER IN AMORPHOUS SILICON . . . . . 27**

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 3.1   | Abstract . . . . .  | 27 |
| 3.2   | Introduction . . . . .  | 28 |
| 3.3   | Computational details . . . . .   | 30 |
| 3.4   | Results and discussion . . . . .  | 32 |
| 3.4.1 | The role of short and medium-range order in thermal relaxation  | 32 |
| 3.4.2 | Correlations between tetrahedral and dihedral angles . . . . .  | 36 |
| 3.5   | Summary . . . . .   | 37 |
| 3.6   | APPENDIX – Remark on the construction of the fictitious third-neighbor distance distributions . . . . . | 40 |
| 3.7   | Acknowledgments . . . . .   | 41 |

### **CHAPITRE 4 : LOCAL ENVIRONMENT OF STRUCTURAL DEFECTS IN AMORPHOUS SILICON . . . . . 42**

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 4.1   | Abstract . . . . .  | 42 |
| 4.2   | Introduction . . . . .                                      | 43 |
| 4.3   | Theoretical context and methodology . . . . .               | 46 |
| 4.3.1 | Computational details . . . . .                             | 46 |
| 4.3.2 | Connectivity of the amorphous structure . . . . .           | 46 |
| 4.3.3 | The spatial correlation parameter . . . . .                 | 49 |
| 4.4   | Results and discussion . . . . .                            | 50 |
| 4.4.1 | Spatial correlations between coordination defects . . . . . | 50 |
| 4.4.2 | Local environment of structural defects . . . . .           | 53 |
| 4.5   | Summary . . . . .   | 60 |
| 4.6   | Acknowledgments . . . . .                                   | 62 |

### **CHAPITRE 5 : CONCLUSION . . . . . 63**

|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| <b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b> | <b>66</b> |
|--------------------------------|-----------|

## LISTE DES TABLEAUX

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 2.I   | Propriétés structurelles et énergétiques de différents modèles de a-Si (I) . . . . .                            | 11 |
| 2.II  | Propriétés structurelles et énergétiques de différents modèles de a-Si (II) . . . . .                           | 12 |
| 2.III | Propriétés structurelles de différents modèles de a-Si (III) . . . . .  | 13 |
| 2.IV  | Comparaison des propriétés énergétiques et structurelles de a-Si soumis à trois potentiels empiriques . . . . . | 16 |
| 2.V   | Coefficients du polynôme de degré trois (spline) . . . . .  | 21 |
| 3.I   | Energetic and structural properties of the a-Si model in four different states . . . . .                        | 31 |
| 4.I   | Distribution of coordination defects in the a-Si model in three different states . . . . .                      | 51 |
| 4.II  | Potential energy of different types of atoms . . . . .  | 56 |

## LISTE DES FIGURES

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1.1  | Fonction de distribution radiale d'un échantillon expérimental de silicium amorphe . . . . .                                  | 3  |
| 2.1  | Transposition de liens dans la méthode WWW . . . . .  | 7  |
| 2.2  | Comparaison entre la FDR expérimentale (échantillon recuit) et celle du modèle de 100 000 atomes étudié dans ce mémoire . . . | 10 |
| 2.3  | Premier pic de la FDR pour différents potentiels interatomiques et la courbe expérimentale . . . . .                          | 16 |
| 2.4  | Second pic de la FDR pour différents potentiels interatomiques . .  | 17 |
| 2.5  | Distribution des angles tétraédriques pour différents potentiels interatomiques . . . . .                                     | 17 |
| 2.6  | Distribution des angles dièdres pour différents potentiels interatomiques . . . . .   | 18 |
| 2.7  | Terme à deux corps du potentiel Stillinger-Weber modifié . . . . .  | 19 |
| 2.8  | Potentiel Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) . . . . .   | 20 |
| 2.9  | Potentils Stillinger-Weber et Ziegler-Biersack-Littmark joints par un polynôme de degré 3 . . . . .                           | 21 |
| 2.10 | Température du système lors du recuit . . . . .   | 22 |
| 2.11 | Implantation d'atomes hautement énergétiques dans une matrice amorphe . . . . .   | 24 |
| 2.12 | Simulation de l'implantation d'un atome de 1 keV dans la matrice amorphe . . . . .  | 25 |
| 2.13 | Énergie potentielle du système lors du recuit et de l'implantation .  | 26 |
| 3.1  | Experimental RDF of as implanted and annealed a-Si . . . . .  | 29 |
| 3.2  | Contributions to the total RDF from different neighbor shells, in c-Si and a-Si . . . . .                                     | 34 |
| 3.3  | Variations on a theme : the distribution of third neighbours $P(d_3)$ .   | 35 |
| 3.4  | Third neighbors in a tetrahedral unit . . . . .   | 36 |



|     |  |      |
|-----|--|------|
| 3.5 | Difference between the joint probability distribution, $P(\theta_t, \theta_d)$ , and the product of individual distributions, $P(\theta_t) \times P(\theta_d)$ . . . . . | 38   |
| 3.6 | Distribution of dihedral angles in the annealed a-Si model. . . . .  | 39   |
| 3.7 | Example of an erroneous third-neighbor distance distribution . . . . .   | 41   |
| 4.1 | Discontinuities in the partial RDFs . . . . .  | 48   |
| 4.2 | Portions of the a-Si model in state A1 . . . . .   | 52   |
| 4.3 | Correlations between coordination defects during implantation and annealing . . . . .  | 54   |
| 4.4 | Distributions of first-neighbor distances . . . . .  | 55   |
| 4.5 | Bond angle distributions for undercoordinated and overcoordinated atoms . . . . .  | 57   |
| 4.6 | Typical configurations for undercoordinated atoms . . . . .  | 58   |
| 4.7 | Typical environments for overcoordinated atoms . . . . .   | 59   |
| 4.8 | Example of a triangular geometry for overcoordinated atoms . . . . .   | 60   |
| I.1 | FDR d'un système aléatoire, en comparaison avec celle du modèle de a-Si . . . . .  | xiii |
| I.2 | Paramètre de corrélation spatiale dans un système aléatoire, avec ou sans contraintes . . . . .  | xiv  |

## **LISTE DES ANNEXES**

|                   |  |            |
|-------------------|--|------------|
| <b>Annexe I :</b> | <b>Le paramètre de corrélation spatiale et le système de réfé-</b> |            |
|                   | <b>rence . . . . .</b>   | <b>xii</b> |

À Mati.

## **REMERCIEMENTS**

Je souhaite remercier avant tout mes deux codirecteurs, Laurent J. Lewis et Sjoerd Roorda, de m'avoir guidée à travers ce projet de longue haleine, qui n'aurait pu être achevé sans nos précieuses discussions, leur support et leur intelligence.

Je remercie également mes deux collègues Maxime Gill-Comeau et Sébastien Marinier pour les explications et conseils qu'ils m'ont offerts au cours de ces deux années ainsi que pour les bons moments passés en leur compagnie.

Merci aux professeurs du département qui ont su alimenter ma passion pour la physique, durant tout mon baccalauréat et ma maîtrise.

Merci à mes parents dont le support inconditionnel me pousse vers l'avant et me donne les moyens d'accomplir mes rêves.

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

### 1.1 Motivation

#### 1.1.1 Intérêt théorique

L'étude des matériaux amorphes demeure au coeur de la physique moderne un sujet de fascination, alimentée par le défi mathématique que représente la description topologique de systèmes désordonnés. Ce défi repose sur l'absence de périodicité translationnelle dans ces matériaux, qui rend caducs les outils usuels de la physique du solide : zones de Brillouin, états de Bloch, règles de sélection en théorie des groupes, etc. L'analyse de la structure électronique et des propriétés magnétiques de systèmes désordonnés aura d'ailleurs valu le prix Nobel de physique, en 1977, à un trio de chercheurs : Philip Anderson, Nevill Mott et John Van Vleck. La capacité quasi-universelle des solides à former une phase amorphe ouvre un chapitre important en matière condensée, en parallèle à la physique des matériaux cristallins, dans lequel l'investigation de la structure atomique fait appel à la géométrie stochastique puisqu'elle repose majoritairement sur des distributions statistiques. La description topologique des solides amorphes demeure un mystère, et différents modèles ont émergé au fil des années pour décrire ceux-ci : le *random close packing* pour les verres métalliques,[3, 4] le *random coil model* pour les polymères organiques,[5] ainsi que le réseau aléatoire continu pour les amorphes covalents parmi lesquels le silicium amorphe, dont il sera question dans ce mémoire.[6, 7]

#### 1.1.2 Intérêt technologique

Les multiples applications technologiques du silicium amorphe ont motivé, au cours des dernières décennies, une étude approfondie de sa structure atomique. Utilisé depuis l'Antiquité à des fins architecturales (sous forme de silice,  $\text{SiO}_2$ ), son coût de production moindre comparativement au cristal, son isotropie optique, ainsi que ses qualités d'isolant thermique en font jusqu'à aujourd'hui un candidat avantageux pour la fabrication de

larges fenêtres à base de silice. Il se démarque également par ses qualités électroniques et constitue un composant essentiel pour différents dispositifs électroniques. D'autre part, le silicium amorphe joue un rôle important dans la production de cellules photovoltaïques de grande surface. Dans ce domaine, son efficacité électronique inférieure à celle du cristal est contrebalancée, en plus de son coût de production moindre, par sa capacité à absorber la majorité du spectre solaire à partir d'une couche très mince ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) relativement à l'épaisseur nécessaire dans le cas du cristal ( $\sim 50\mu\text{m}$ ). Cet avantage s'explique par la brisure des règles de sélection optiques qui gouvernent les transitions interbandes dans le cristal, brisure induite par le désordre. Au niveau des cellules solaires, le silicium amorphe dopé à l'hydrogène (a-Si : H) démontre de meilleures propriétés électroniques que le silicium amorphe pur en raison de la passivation des liens pendants. Finalement, il s'agit d'un matériau de choix pour la fabrication de transistors en couches minces, au coeur des technologies d'affichage matriciel.[7]

## 1.2 Structure microscopique

Dans sa phase cristalline, le silicium constitue un réseau diamant, c'est-à-dire une superposition de deux réseaux de Bravais CFC (cubique faces centrées), intercalés d'un quart de diagonale l'un par rapport à l'autre. Chaque atome de silicium possède 10 électrons de coeur et quatre électrons de valence, qui forment, dans le réseau cristallin, des orbitales hybrides  $sp^3$ , c'est-à-dire une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (une orbitale s et trois orbitales p). La phase amorphe de ce matériau est caractérisée par une absence d'ordre à longue portée, qui se traduit dans la fonction de distribution radiale par l'absence de pics distincts au-delà du pic de premiers voisins. L'ordre à courte portée se manifeste par une distribution étroite des distances aux premiers voisins, centrée sur la valeur cristalline, et une coordination très près de quatre (entre 3.79 et 3.88 selon l'état de relaxation[2]).

En 1932, W. H. Zachariasen introduisait un type de modèle encore utilisé aujourd'hui pour la représentation de solides amorphes de type covalent, nommé le réseau aléatoire continu (RAC), approprié pour la description des matériaux de la colonne IV du tableau

périodique, ainsi que pour les composés III-V de la famille du GaAs.[6] On le dit idéal lorsque le nombre de coordination est constant à travers le système. Les distances interatomiques sont très rigides, c'est-à-dire que leur distribution est étroite, ce qui permet à la phase amorphe de compétitionner énergétiquement avec la phase cristalline, et ce qui confère à ce type d'amorphe un ordre local supérieur à celui des verres métalliques, par exemple. Cette rigidité des liens est compensée par des angles de liaison plus flexibles, ce qui entraîne la perte de l'ordre à longue portée. L'extensibilité infinie de ce type de modèle a été démontrée pour la première fois par Polk en 1971 à partir d'un modèle bâti à la main (balles et tiges), pour lequel la largeur de distribution des angles tétraédriques valait  $9^\circ$ , et la coordination, exactement quatre.[8, 7]

Les modèles de type RAC sont en accord avec les mesures expérimentales, dans le sens où leur FDR révèle une perte graduelle des corrélations entre les positions atomiques en fonction de la distance (figure 1.1) ; contrairement aux modèles de type microcristallins.

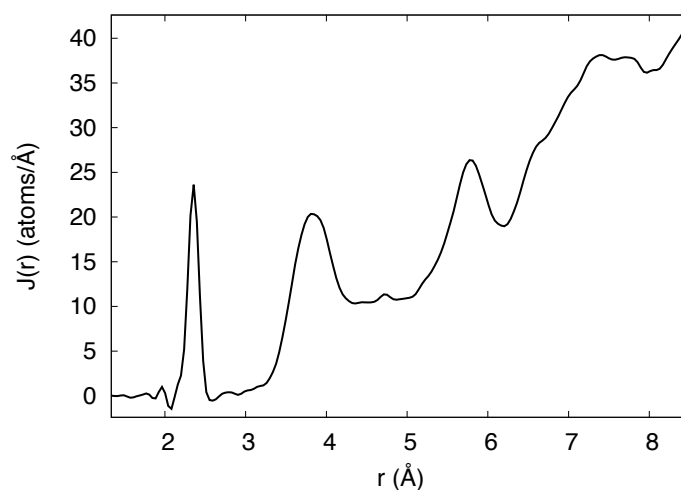


Figure 1.1 – Fonction de distribution radiale d'un échantillon expérimental de silicium amorphe (après recuit)[2]

Une caractérisation topologique d'ordre supérieur est permise par des mesures telles que la distribution d'angles dièdres et les statistiques d'anneaux (un anneau est défini comme un chemin partant d'un atome et revenant sur celui-ci ; il est irréductible s'il

contient un nombre minimal de liens). L'angle dièdre représente l'orientation relative de tétraèdres adjacents. Dans le cristal, tous les anneaux irréductibles sont composés de six ou de huit membres, et tous les angles dièdres valent  $60^\circ$ , ce qui engendre la conformation locale dite *chaise*. Chaque atome est parcouru par douze anneaux de ce type, et tous les anneaux (irréductibles ou non) sont composés d'un nombre pair de liens. En revanche, dans la phase amorphe, les anneaux pairs et impairs sont présents, et les anneaux adoptent un spectre continu de formes, ce qui conduit à une large distribution d'angles dièdres centrée sur  $60^\circ$ . [7]

### 1.3 Fabrication

Différentes méthodes de préparation sont employées pour atteindre la phase amorphe des solides, dépendamment de la nature du matériau. Dans le cas des verres métalliques, par exemple, la technique employée est le refroidissement rapide de la phase liquide, le principe étant de refroidir le matériau assez rapidement pour dépasser la température de solidification cristalline et atteindre la transition vitreuse, qui se produit à une température inférieure. Le taux de refroidissement nécessaire varie selon la tendance naturelle du solide à former un verre : certains solides comme le  $\text{SiO}_2$  peuvent être formés tout simplement en éteignant le four ( $\dot{T} \simeq 10^{-4}$ - $10^{-1}$  K/sec), alors que certains verres métalliques, comme l'alliage Au-Si, nécessitent des taux beaucoup plus élevés ( $\dot{T} \simeq 10^5$ - $10^8$  K/sec), et sont obtenus par la méthode de trempe brusque (*splat-quenching*).

Pour certains matériaux, tels le silicium ou le germanium, il est impossible de refroidir le liquide de telle sorte que les propriétés thermodynamiques varient *continuellement* jusqu'à la phase amorphe, ce qui est une condition nécessaire à la formation d'un verre. [7] Les premières techniques de fabrication de a-Si s'appuient sur la condensation solide (*quench from the vapor*) : la couche mince amorphe est ainsi construite atome par atome à partir de la phase gazeuse, c'est-à-dire que l'échantillon solide, suite à une vaporisation dans une chambre sous vide, est condensé sur un substrat très froid. Plusieurs variations de cette technique sont employées selon le matériau : l'évaporation thermique peut être remplacée par la vaporisation par un faisceau d'électrons, le bombardement io-



nique pour extraire les atomes du solide, ou la décomposition par plasma d'un composé moléculaire comme le  $\text{SiH}_4$  pour obtenir du a-Si. Une faiblesse des techniques s'appuyant sur la condensation solide est d'introduire des poches vides ou une quantité indésirable d'impuretés (quelques % at.) dans la structure amorphe.[2, 9, 10, 11, 12, 13, 14]

Une façon d'éviter l'inclusion de poches vides ou d'impuretés dans l'échantillon est de le fabriquer directement à partir de la phase cristalline, par bombardement ionique. Des couches de silicium amorphe pur, sans poches vides, dont l'épaisseur s'étend au-delà de  $10\mu\text{m}$  peuvent ainsi être obtenues par l'implantation d'ions à multi-MeV.[2]

#### 1.4 Caractérisation d'un échantillon expérimental

Des mesures expérimentales effectuées sur un échantillon fabriqué par implantation ionique révèlent que  $\Delta r_1 \cong 0.065 \text{ \AA}$  (la largeur de la distribution des distances interatomiques), et cette valeur n'est pas affectée par le recuit.[15, 2] La longueur moyenne des liens demeure pratiquement constante durant le recuit ( $r_1 \cong 2.35 \text{ \AA}$ ). Le nombre de coordination est estimé à 3.79 pour un échantillon tel-qu'implanté et 3.88 après un recuit à  $600^\circ\text{C}$ . Cette augmentation de 2% de l'aire du premier pic de la FDR serait associée à une diminution de 2% des sites défectueux, observée entre autres grâce à des expériences de capture d'hydrogène.[16] De plus, l'échantillon amorphe présente une densité 1.8% plus basse que celle du cristal, et celle-ci ne serait pas affectée de plus de 0.1% par la relaxation structurelle. Cette différence est interprétée par les auteurs des Réf. [2] et [15] comme le résultat de la sous-coordination, qui serait due à une concentration de  $\sim 1.5\%$  de lacunes ayant survécu au recuit. Dans le but d'estimer la contribution des seconds voisins à la FDR expérimentale, les auteurs utilisent la portion gauche du second pic afin d'y ajuster une fonction Gaussienne. Le meilleur ajustement conduit à une Gaussienne centrée sur  $r_2=3.8$ , et suggère un nombre de seconds voisins ( $C_2$ ) égal à 12.15 pour l'échantillon tel-qu'implanté et 12.43 pour l'échantillon recuit. La largeur de cette distribution approximative ( $\Delta r_2$ ) vaut 0.258 avant et 0.240 après recuit, ce qui permet d'approximer  $\Delta\theta_i = (10.45 \pm 0.09)^\circ$  (échantillon tel-qu'implanté) et  $\Delta\theta_i = (9.63 \pm 0.08)^\circ$  (échantillon recuit).[15] Ce processus d'ajustement de courbes pour extraire de la FDR

expérimentale la contribution des seconds voisins est évidemment plus approximatif que l'évaluation directe d'une telle distribution à partir d'un modèle numérique duquel on peut extraire précisément les distances aux seconds voisins.

## 1.5 Objectifs

Ce mémoire a pour but d'évaluer certaines formes d'ordre présentes à travers le système désordonné que constitue le silicium amorphe, en se basant sur un modèle numérique. Tout d'abord, les défauts de coordination sont caractérisés sous différents aspects. Les corrélations entre les atomes sur et sous-coordonnés sont mesurées, c'est-à-dire leur tendance à former des liens versus celle à se distancier d'au moins deux liens. Les énergies de formation et l'environnement local des sites défectueux sont également analysés, et certaines configurations typiques associées à chaque type de défaut de coordination sont extraites du modèle. L'influence de la relaxation thermique sur les défauts est également étudiée.

En second lieu, ce travail propose une étude de l'ordre à courte et moyenne portée dans le silicium amorphe, ainsi qu'une analyse de la corrélation entre les deux. Ceci est mesuré d'une part par une modélisation de la relaxation thermique d'échantillons amorphes préalablement endommagés par le passage d'atomes hautement énergétiques, qui entraîne des changements subtils dans la fonction de distribution radiale. Afin d'expliquer ces changements et de distinguer les effets d'un ordonnement à courte et moyenne portée, les effets sur la FDR d'un resserrement de la distribution des angles tétraédriques et de celle des angles dièdres sont examinés séparément. Les corrélations entre les distributions d'angles tétraédriques et dièdres sont mesurées en comparant le produit des deux distributions avec la distribution conjointe de ces deux variables spatiales, extraites directement du modèle.

## CHAPITRE 2

### MÉTHODOLOGIE

#### 2.1 Choix du modèle numérique

Le modèle de 100 000 atomes de a-Si étudié dans ce mémoire a été fourni par Normand Mousseau. Il s'agit d'un réseau aléatoire continu (RAC) produit à l'aide d'une version optimisée de la technique développée par Wooten, Winer et Weaire (WWW),[17] et qui se démarque par des propriétés structurales, vibrationnelles et énergétiques en bon accord avec la réalité. Cette section constitue un survol de la méthode utilisée pour fabriquer ce modèle, et comprend une comparaison de ses caractéristiques avec celles d'autres modèles de a-Si, en se référant aux propriétés d'un échantillon réel (décrit à la section 1.4).

La méthode WWW originale débute avec une structure diamant, avec conditions aux bords périodiques, décrite par les coordonnées des  $N$  atomes ainsi que les  $2N$  liens entre eux, dans laquelle un désordre est implanté aléatoirement par une suite de transpositions de liens impliquant quatre atomes et respectant la tétracoordination, tel qu'illustré à la figure 2.1, tirée de la Réf. [17].

Après un nombre suffisant de transpositions, il devient impossible d'identifier la structure cristalline initiale, mais la valeur beaucoup trop élevée de  $\Delta\theta_t$  ( $22^\circ$ ) indique que la déformation du matériau par rapport au réseau diamant est trop grande. Afin de se rapprocher d'une structure amorphe plus réaliste, on impose pour les transpositions de liens subséquentes un critère de Metropolis, c'est-à-dire que chaque transposition est suivie d'une relaxation partielle sous le potentiel empirique de Keating :

$$E = \frac{3}{16} \frac{\alpha}{r_c^2} \sum_{\langle ij \rangle} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} - d^2)^2 + \frac{3}{8} \frac{\beta}{r_c^2} \sum_{\langle jik \rangle} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik} + \frac{1}{3} d^2)^2 \quad (2.1)$$

Ce potentiel définit l'énergie d'un atome en fonction de ses quatre voisins uniquement, et la transposition est acceptée selon la probabilité  $P = \text{Min}[1, e^{-\Delta E/k_B T}]$ , où  $\Delta E$  est

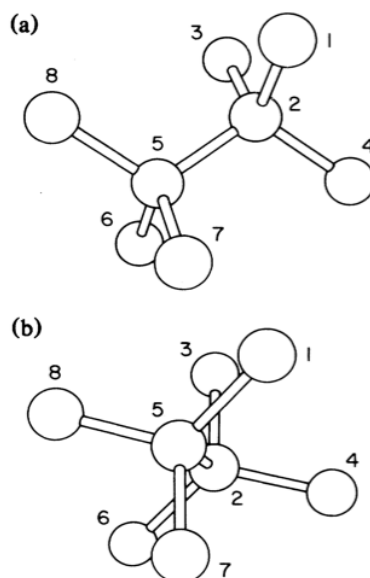


Figure 2.1 – Transposition de liens dans la méthode WWW

le changement en énergie induit par la transposition.

Ce processus de relaxation est effectué à des températures de plus en plus basses jusqu'à ce qu'aucune permutation supplémentaire ne permette d'abaisser l'énergie. Le modèle de 216 atomes fabriqué par Wooten, Winer et Weaire en 1984 présente une densité 1,04 fois plus élevée que celle du cristal, un  $\Delta\theta_i$  égal à  $10,9^\circ$  et une largeur de distribution de la longueur de lien relative à la valeur cristalline ( $\Delta r_i/r_c$ ) valant 2,7%. [17] En 1995, des ressources informatiques accrues permettent à Djordjević, Thorpe, et Wooten (DTW) de produire deux modèles similaires de 4096 atomes (avec et sans anneaux à quatre membres) d'encore meilleure qualité, dont l'un (sans anneaux à quatre membres) est caractérisé au tableau 2.I (on le note DTW4096). [18]

Afin de produire des systèmes de grande taille et davantage relaxés, G. T. Barkema et N. Mousseau ont contribué certaines modifications à la méthode WWW [19] : les étapes de relaxation sont écourtées pour optimiser le temps de calcul, et le système est régulièrement refroidi à 0 K, ce qui permet une relaxation optimale. De plus, pour diminuer le risque d'un retour à la phase cristalline durant la relaxation, la configuration initiale est une structure désordonnée ayant la même densité que c-Si, tétracoordonnée, avec une distance interatomique minimale de 2,3 Å. Premièrement, à la suite d'une transposition,

seule une relaxation locale est effectuée durant les dix premières itérations. De plus, les permutations de liens sont rejetées plus rapidement que dans la méthode WWW classique. En raison de l'harmonicité de l'énergie autour d'un minimum, l'énergie finale suite à une transposition est approximée comme  $E_f \cong E - c_f |F|^2$ , où  $c_f$  est une constante de proportionnalité. Une alternative au critère de Metropolis est également utilisée afin d'éviter de relaxer complètement le système après chaque transposition, ce qui permet un gain considérable en temps de calcul. Une permutation de lien est automatiquement rejetée dès que la valeur approximée de  $E_f$  devient supérieure à un seuil d'énergie  $E_t = E_b - K_b T \ln(s)$ , où  $E_b$  est l'énergie du système avant la transposition, et  $s$ , un nombre aléatoire entre 0 et 1. Deuxièmement, la relaxation structurelle se fait par une alternance entre des périodes à température nulle et des séquences à 0,25 eV de 100 transpositions par atome. La relaxation à température non-nulle a surtout pour but de fournir un nouveau point de départ dans l'espace des configurations pour la prochaine relaxation à température nulle, puisque la diminution d'énergie a lieu essentiellement durant cette dernière. À 0 K,  $E_t = E_b$ , donc une transposition rejetée n'a pas à être réévaluée jusqu'à ce qu'une autre transposition ait été acceptée, et la relaxation se termine lorsque les  $18N$  permutations possibles ont été tentées sans succès, c'est-à-dire qu'aucune permutation de lien supplémentaire ne pourrait abaisser l'énergie davantage. Éventuellement, le système retourne systématiquement dans le même minimum local à chaque étape de relaxation à 0 K. Finalement, afin d'abaisser l'énergie davantage, une relaxation de quelques centaines de transpositions supplémentaires est effectuée sous des conditions différentes, comme un renforcement du terme à trois corps dans l'énergie potentielle ou un volume plus large.

Les anneaux à quatre membres sont permis durant la relaxation pour débloquer des chemins dans l'espace des configurations, mais le peu qui subsistent à la fin sont retirés un par un, ce qui entraîne une hausse d'énergie de moins de 1 eV par anneau retiré. Les configurations finales, soit une de 1000 atomes (BM1000) et une de 4096 atomes (BM4096), sont caractérisées au tableau 2.I. Les changements causés par une relaxation subséquente sous le potentiel Stillinger-Weber modifié (voir section 2.2) sont décrits au tableau 2.II.[19]

Vink *et al.* ont fabriqué des modèles de 10 000 et 20 000 atomes à l'aide d'une recette semblable, modifiée pour que le coût de calcul n'augmente pas avec la taille du système. Ces modèles sont également caractérisés au tableau 2.I ; on les note 10K et 20K en raison de leur taille. Dans cette version de l'algorithme, le système n'est relaxé que localement suite à une transposition : au-delà de la couche de quatrièmes voisins des atomes directement impliqués dans la transposition, les atomes sont figés, et l'énergie n'est calculée que jusqu'à la couche de cinquièmes voisins. De plus, le code est parallélisé pour optimiser davantage le temps de calcul.[20] Finalement, un modèle de 100 000 atomes a été produit en 2002, selon la même méthode, par R. L. C. Vink et G. T. Barkema ; il s'agit du modèle étudié dans ce mémoire, dont la FDR est présentée à la figure 2.2. En décorant cette configuration de façon appropriée (un atome d'oxygène placé au centre de chaque lien Si-Si), les auteurs ont également fabriqué un modèle de  $\text{SiO}_2$  comprenant 300 000 atomes.[21]

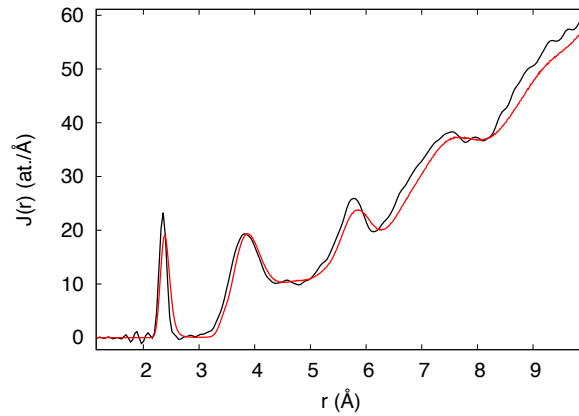


Figure 2.2 – Comparaison entre la FDR expérimentale (échantillon recuit)[2] —courbe noire— et celle du modèle de 100 000 atomes étudié dans ce mémoire —courbe rouge—

La qualité d'un modèle de a-Si peut être évaluée en fonction de son degré de déformation par rapport à son homologue cristallin, que l'on détermine entre autres par la largeur de la distribution des longueurs de liens ( $\Delta r_l$ ) et de l'angle tétraédrique ( $\Delta \theta_l$ ), c'est-à-dire des mesures qui peuvent être comparées aux valeurs expérimentales.[19] Les caractéristiques de plusieurs modèles de silicium amorphe sont présentées aux tableaux 2.I à 2.III. Les modèles conçus grâce à la méthode décrite au paragraphe précé-

dent (BM1000, BM4096, 10K, 20K et 100K) se démarquent tout d'abord par une énergie configurationnelle par atome inférieure aux structures DTW, ce qui indique un degré de déformation moindre. Contrairement à  $\Delta\theta_t$ , la longueur de lien  $\langle r_l \rangle$  et la densité sont sensibles au potentiel utilisé. Après relaxation sous le potentiel Stillinger-Weber avec paramètres modifiés, ces modèles présentent une densité plus faible et une longueur de lien plus élevée que dans le cristal, et on observe un resserrement de la distribution des longueurs de liens, ce qui se compare plus favorablement avec les résultats expérimentaux dépeints au chapitre précédent. La largeur de distribution des angles tétraédriques a également une valeur réaliste, quoique légèrement inférieure aux mesures expérimentales, puisque les modèles numériques sont à température nulle.

Tableau 2.I – Propriétés structurales et énergétiques de différents modèles issus d'une version modifiée de l'approche WWW,[19, 20] ainsi que les mesures expérimentales correspondantes, pour fins de comparaison.[15, 2]  $E$  est l'énergie atomique, définie selon le potentiel de Keating (équation 2.1);  $\rho$  est la densité du modèle;  $\rho_c$ , celle du cristal (0.0499678 atomes/Å<sup>3</sup>);  $r_l$  est la distance interatomique;  $r_c$ , celle du cristal (2.35 Å);  $\theta_t$  est l'angle de liaison.

|                                | DWT4096 | BM1000 | BM4096 | 10K    | 20K    | Exp. (recuit) |
|--------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| $E$ (eV/at.)                   | 0.367   | 0.267  | 0.304  | 0.301  | 0.286  | -             |
| $\rho/\rho_c$                  | 1.000   | 1.043  | 1.051  | 1.054  | 1.042  | 0.982         |
| $\langle r_l \rangle / r_c$    | 0.997   | 0.982  | 0.980  | 0.980  | 0.981  | 1.00          |
| $\Delta r_l / r_c$ (%)         | 2.65    | 3.94   | 4.17   | -      | -      | 0.0277        |
| $\langle \theta_t \rangle$     | 109.25  | 109.30 | 109.28 | 109.28 | 109.25 | -             |
| $\Delta\theta_t$               | 11.02   | 9.21   | 9.89   | 9.88   | 9.63   | 9.63          |
| <hr/>                          |         |        |        |        |        |               |
| anneaux/at.<br>(irréductibles) |         |        |        |        |        |               |
| 4                              | 0.000   | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.020  | -             |
| 5                              | 0.523   | 0.472  | 0.490  | 0.480  | 0.456  | -             |
| 6                              | 0.676   | 0.761  | 0.739  | 0.742  | 0.759  | -             |
| 7                              | 0.462   | 0.507  | 0.467  | 0.512  | 0.501  | -             |
| 8                              | 0.164   | 0.125  | 0.148  | 0.142  | 0.149  | -             |
| 9                              | -       | 0.034  | 0.035  | 0.034  | 0.039  | -             |

Tableau 2.II – Propriétés structurales et énergétiques de différents modèles issus d’une version modifiée de l’approche WWW subséquentement relaxés sous le potentiel Stillinger-Weber avec paramètres modifiés.[19, 20]  $E$  est l’énergie atomique, définie selon le potentiel Stillinger-Weber ;  $\rho$  est la densité du modèle ;  $\rho_c$ , celle du cristal (0.0499678 atomes/Å<sup>3</sup>) ;  $r_I$  est la distance interatomique ;  $r_c$ , celle du cristal (2.35 Å) ;  $\theta_t$  est l’angle de liaison ;  $C_n$  est le pourcentage d’atomes ayant une coordination  $n$  ;  $n_c$  est la coordination moyenne.

|                             | BM1000 | BM4096 | 10K    | 20K    | 100K   |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $E$ (eV/atome)              | -4.026 | -3.990 | -3.994 | -4.008 | -3.016 |
| $\rho/\rho_c$               | 0.947  | 0.936  | 0.938  | 0.933  | 0.937  |
| $\langle r_I \rangle / r_c$ | 1.018  | 1.020  | 1.021  | 1.020  | 1.025  |
| $\Delta r_I / r_c$ (%)      | 2.9    | 3.2    | -      | -      | 4.0    |
| $\langle \theta_t \rangle$  | 109.25 | 109.20 | 109.19 | 109.20 | 109.06 |
| $\Delta \theta_t$           | 9.77   | 10.51  | 10.54  | 10.18  | 11.00  |
| $C_3$ (%)                   | 0      | 0.4    | 0.13   | 0.07   | 0.89   |
| $C_5$ (%)                   | 0      | 0.3    | 0.95   | 0.17   | 2.1    |
| $n_c$                       | 4      | 3.999  | 4.008  | 4.001  | 4.013  |
| <hr/>                       |        |        |        |        |        |
| anneaux/at.                 |        |        |        |        |        |
| 4                           | 0.000  | 0.001  | 0.003  | 0.020  | 0.0186 |
| 5                           | 0.472  | 0.489  | 0.481  | 0.456  | 0.466  |
| 6                           | 0.840  | 0.830  | 0.844  | 0.843  | 0.864  |
| 7                           | 1.01   | 0.979  | 1.03   | 1.02   | 1.05   |
| 8                           | 2.03   | 2.06   | 2.04   | 2.02   | 2.12   |



Tableau 2.III – Propriétés structurales de différents modèles fabriqués par la fusion et le refroidissement rapide d'un cristal, créés par Stich, Car et Parrinello (SCP) (1991), Cooper, Goringe et McKenzie (CGM) (2000), Kim et Lee (KL) (1994), Urbassek et Klein (UK) (2000) (voir aussi Klein *et al.*(1999)), Kluge, Ray et Rahman (KRR) (1987) (voir aussi Kluge et Ray (1988)), Luedtke et Landman (LL) (1988, 1989) et Justo, Bazant, Kaxiras, Bulatov et Yip (JBKBY) (1998). Les références pour chacun des modèles sont citées dans l'article répertoriant ces propriétés.[22]  $N$  est la taille du système ;  $T$ , sa température ;  $C_n$  est le pourcentage d'atomes ayant une coordination  $n$  ;  $n_c$  est la coordination moyenne ;  $\theta_t$  est l'angle de liaison.

|                            | SCP    | CGM    | KL    | UK    | KRR   | LL    | JBKBY |
|----------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Type                       | LDA    | LDA    | ETB   | ETB   | SW    | SW    | EDIP  |
| $N$                        | 64     | 64     | 64    | 128   | 216   | 588   | 1728  |
| $T$ (K)                    | 300    | 300    | 0     | 300   | 472   | 360   | 300   |
| $C_3$ (%)                  | 0.2    | 4.7    | 3.2   | 1.5   | 0     | 0.5   | 0.23  |
| $C_4$ (%)                  | 96.6   | 92.6   | 82.8  | 96.9  | 88    | 87.8  | 94.43 |
| $C_5$ (%)                  | 3.2    | 1.6    | 12.5  | 1.6   | 12    | 11.5  | 5.34  |
| $n_c$                      | 4.03   | 3.96   | 4.28  | 4.001 | 4.12  | 4.12  | 4.054 |
| $\langle \theta_t \rangle$ | 108.32 | 107.38 | 106.7 | -     | 108.4 | 108.3 | 108.6 |
| $\Delta \theta_t$          | 15.5   | 15.2   | 16.3  | -     | 13.6  | 14.7  | 14.0  |

Afin d'analyser l'environnement atomique local, une mesure de la densité d'états électroniques a été effectuée pour le modèle BM1000,[19] ainsi que pour les modèles à 10 000 et 20 000 atomes,[20] à l'aide du code FIREBALL, une méthode de type *liaisons fortes* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le graphique de la densité d'états présente un gap complètement vide de 1,3 eV pour les trois modèles, ce qui indique l'absence de défauts ponctuels ou de régions locales fortement déformées. De nombreuses tentatives ont été menées pour obtenir des modèles de silicium amorphe par le refroidissement rapide d'un liquide, que ce soit à l'aide de potentiels empiriques ou de techniques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, comme l'approximation de la densité locale (LDA). Toutefois, les configurations résultant de ces tentatives présentent une déformation beaucoup trop élevée, comme le révèle la valeur de  $\Delta \theta_t$  bien au-delà de la valeur réelle (voir tableau 2.III). De plus, ces modèles (sauf CGM — tableau 2.III) sont caractérisés par une surcoordination qui contredit les mesures expérimentales.[22]

Une configuration paracristalline a également été utilisée dans le passé, dans le but de modéliser la structure de a-Si, démarche motivée par des mesures de *fluctuation electron microscopy* (FEM) qui semblaient indiquer une signature paracristalline dans un échantillon préparé par déposition. Le modèle en question a été construit par la méthode WWW décrite à la section précédente, en introduisant dans la matrice initiale des grains cristallins demeurant figés durant les transpositions de lien.[23] La FDR de cette structure est en bon accord avec la courbe correspondant à un échantillon réel, en particulier, on observe un faible renflement aux alentours de 4,5 Å (position de la première couche de troisièmes voisins dans le cristal), qui rappelle une caractéristique qui se manifeste expérimentalement à  $\sim 4,7$  Å suite à un recuit.[2] Toutefois, le modèle paracristallin subit une diminution de l'ordre à moyenne portée sous l'effet d'un recuit, ce qui contredit le comportement réel d'un échantillon amorphe ; il ne s'agit donc pas d'un modèle adéquat pour ce type de matériau.[1]

## 2.2 Choix du potentiel interatomique

### 2.2.1 Stillinger-Weber

Bien qu'il n'existe pas de potentiel empirique capable de reproduire correctement toutes les phases du silicium, le potentiel Stillinger-Weber, combiné à un ensemble de paramètres modifiés (mSW), s'avère un choix adéquat pour l'état amorphe.[24, 25] Le ratio entre les termes à trois corps et à deux corps est augmenté de 50% par rapport aux valeurs originales (adéquates pour le cristal et le liquide), et cette modification *ad hoc* permet de modéliser correctement la position des pics TO et TA dans la densité d'états vibrationnels.[25] De plus, les propriétés structurales sont en bon accord avec les mesures expérimentales, comme on peut l'observer au tableau 2.IV, qui offre une comparaison avec les potentiels SW (Stillinger-Weber avec paramètres originaux) et EDIP (environment-dependent interatomic potential), ce dernier étant une combinaison de termes à deux et trois corps qui dépendent de l'environnement local selon un nombre de coordination effectif.[26] Les résultats présentés au tableau 2.IV proviennent de la Réf. [25], et ont été obtenus à partir d'un modèle de 1000 atomes, conçu selon

la méthode d'activation-relaxation (ART), décrite à la Réf. [27]. On constate que SW et EDIP conduisent à une largeur de distribution trop élevée pour ce qui est des angles tétraédriques, ce qui signifie que le modèle soumis à ces potentiels subit une trop forte déformation par rapport au réseau cristallin. De plus, les paramètres originaux du potentiel SW introduisent artificiellement une signature du liquide dans la phase amorphe, ce qui se traduit par une coordination trop élevée et une épaule à gauche du second pic de la FDR. L'aire entre la FDR calculée et la courbe expérimentale permet également de conclure que le potentiel SW modifié produit un modèle de meilleure qualité : celle-ci vaut, pour SW modifié, SW original et EDIP respectivement, 0.63, 0.67 et 0.84. La valeur expérimentale du module d'élasticité isostatique est 0.6,[25] c'est donc encore une fois SW modifié qui s'en rapproche le plus (voir tableau 2.IV).

La figure 2.3 illustre le premier pic de la fonction de distribution radiale de notre modèle (celui de 100 000 atomes, noté 100K au tableau 2.II), suite à un recuit effectué (tel qu'illustré à la figure 2.10) à l'aide de différents potentiels interatomiques développés spécifiquement pour la phase amorphe du silicium : mSW, EDIP, Keating et Tersoff (avec deux paramétrisations différentes notées T1 et T2 - décrites à la Réf. [28]), avec pour fins de comparaison la courbe expérimentale tirée de la Réf. [15]. Ce graphique permet d'écarter le potentiel de Keating, en raison d'un désaccord du premier pic avec l'expérimental. La figure 2.4 permet quant à elle de comparer les seconds pics de la FDR pour ces potentiels : on constate que les potentiels EDIP, T1 et T2 introduisent artificiellement une épaule à gauche de ce pic. Les figures 2.5 et 2.6 présentent respectivement les distributions d'angles tétraédriques et dièdres extraites des modèles soumis à ces mêmes potentiels interatomiques. Encore une fois, les potentiels EDIP, T1 et T2 semblent peu réalistes puisqu'ils engendrent des distributions d'angles de liaison non symétriques, d'autant plus que EDIP et T1 conduisent à des distributions d'angles dièdres très larges, ce qui révèle leur incapacité à conduire le modèle dans l'état souhaité. En conclusion, les potentiels Stillinger-Weber (paramètres modifiés) et Tersoff (seconde paramétrisation) semblent offrir les structures les plus réalistes. Toutefois, il a été démontré ailleurs que certaines propriétés thermodynamiques obtenues par ce dernier (T2) sont en désaccord avec les résultats expérimentaux, par exemple, une température de fusion beaucoup trop

élevée, et de plus il échoue à reproduire la phase liquide du silicium.[29] Par conséquent, c'est le potentiel Stillinger-Weber modifié qui est employé dans cette étude.

Tableau 2.IV – Comparaison des propriétés énergétiques et structurales de a-Si soumis à trois potentiels empiriques,  $\rho_c=0.0499678$  atomes/Å<sup>3</sup>,  $r_c=2,35$  Å.  $n_c$  est le nombre de coordination moyen, et  $B$ , le module d'élasticité isostatique (la valeur expérimentale est 0.6).[25]

|                             | SW     | SW modifié | EDIP   |
|-----------------------------|--------|------------|--------|
| E (eV/atome)                | -4.137 | -3.072     | -4.451 |
| $\rho/\rho_c$               | 0.981  | 0.941      | 0.981  |
| $\langle r_I \rangle / r_c$ | 1.013  | 1.009      | 1.009  |
| $\langle \theta_t \rangle$  | 107.99 | 109.16     | 108.57 |
| $\Delta \theta_t$           | 15.08  | 10.02      | 13.68  |
| $n_c$                       | 4.17   | 4.03       | 4.08   |
| $B$                         | 0.94   | 0.73       | 0.97   |

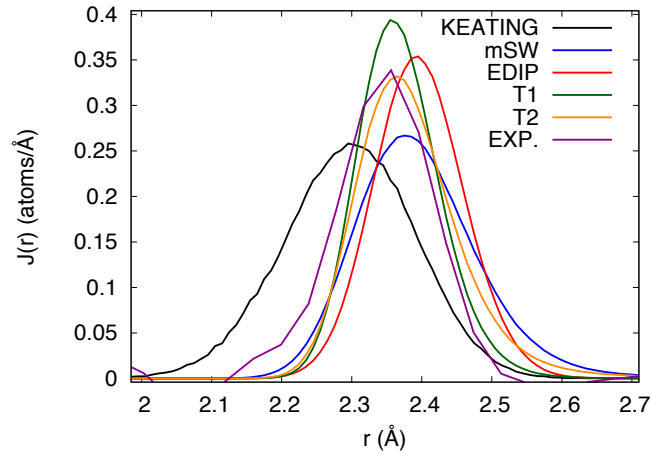


Figure 2.3 – Premier pic de la FDR pour différents potentiels interatomiques et la courbe expérimentale. T1 et T2 font référence au potentiel Tersoff, première et deuxième paramétrisations, et les mesures expérimentales sont tirées de la Réf. [2].

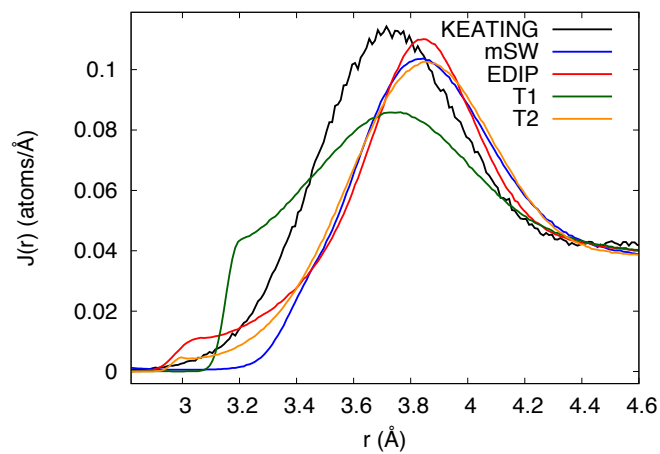


Figure 2.4 – Second pic de la FDR pour différents potentiels interatomiques

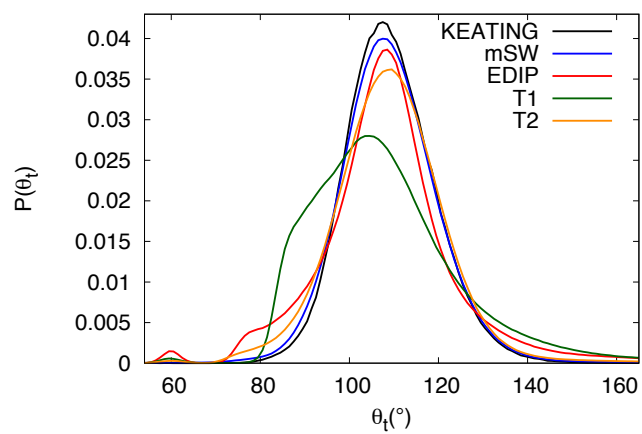


Figure 2.5 – Distribution des angles tétraédriques pour différents potentiels interatomiques

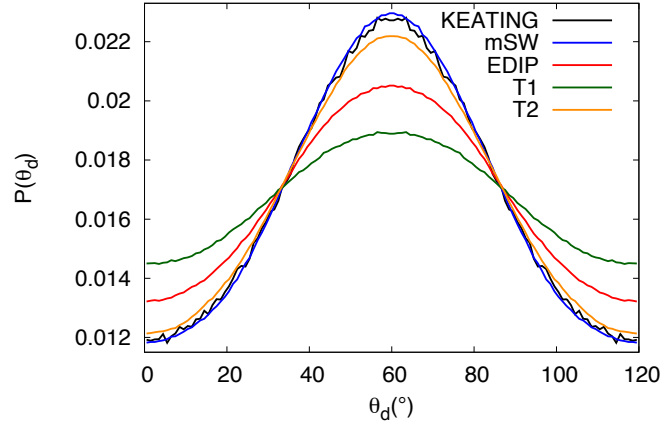


Figure 2.6 – Distribution des angles dièdres pour différents potentiels interatomiques

### 2.2.2 Ziegler-Biersack-Littmark

Un second potentiel interatomique est employé dans le but de modéliser l'implantation d'atomes de très grande énergie dans l'échantillon amorphe. Durant la première phase de l'implantation, les forces à très courtes distances doivent être adoucies par rapport au terme à deux corps du potentiel Stillinger-Weber.[30] Celui-ci est donc combiné à un second potentiel mieux adapté aux forces interatomiques entre atomes très énergétiques, soit le potentiel Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL).[30] Les graphiques 2.8 et 2.7 offrent une comparaison entre la forme du terme à deux corps pour chacun de ces deux potentiels. Le potentiel ZBL est appliqué jusqu'à une distance interatomique de 1.2107 Å, et mSW est utilisé à partir de 1.8456 Å. Les rayons de coupure ont été tirés d'un article de K. Gärtner et coll. concernant la simulation du passage d'un ion à travers des couches cristallines de silicium.[30] Entre les deux rayons de coupure, ces deux fonctions sont jointes continuellement (jusqu'à la première dérivée) par un potentiel ayant la forme d'un polynôme de degré trois (figure 2.9). Les coefficients du polynôme ont été recalculés pour assurer la continuité de l'énergie potentielle et des forces interatomiques, pour le potentiel Stillinger-Weber avec paramètres modifiés (voir équation 2.2 et tableau 2.V). En choisissant un pas de temps suffisamment court, on s'assure que les atomes hautement énergétiques seulement soient soumis au potentiel ZBL, puisque les autres se

trouvent près de leur état d'équilibre, et donc à des distances interatomiques hors de la zone d'application de ce potentiel.

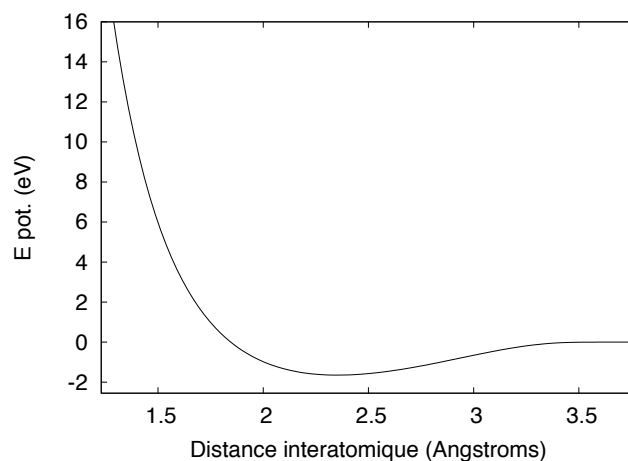


Figure 2.7 – Terme à deux corps du potentiel Stillinger-Weber modifié. Le minimum se trouve à 2.35167 Å ; les asymptotes sont à 0 Å (divergence vers  $\infty$  par la gauche et par la droite) et 3.77118 Å (divergence vers  $-\infty$  par la gauche, vers zéro par la droite) ; le rayon de coupure pour les interactions est 3.77118 Å.

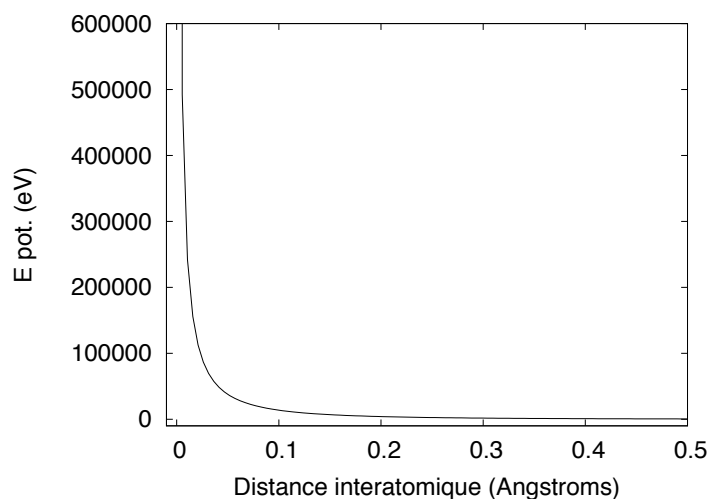


Figure 2.8 – Potentiel Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) : répulsion atomique écrantée pour la modélisation de collisions atomiques à très hautes énergies.

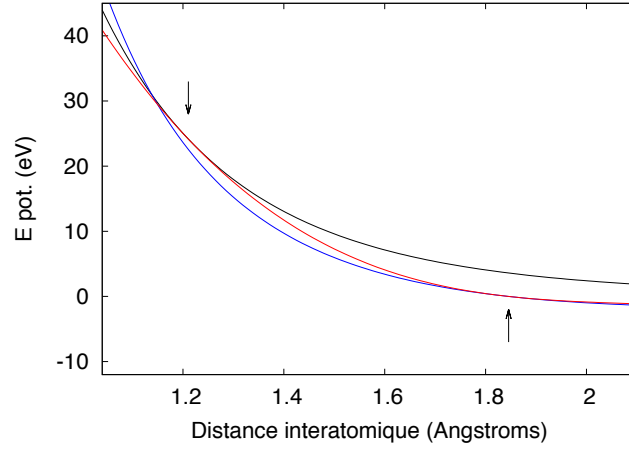


Figure 2.9 – Entre  $r=1.2107 \text{ \AA}$  et  $r=1.8456 \text{ \AA}$ , les potentiels ZBL (courbe noire) et mSW (courbe bleue) sont joints par un polynôme de degré trois (courbe rouge), de telle sorte que l'énergie potentielle et les forces interatomiques ne subissent pas de discontinuité.

$$s(r) = k_0 + k_1 r + k_2 r^2 + k_3 r^3 \quad (2.2)$$

| $k_0$   | $k_1$    | $k_2$   | $k_3$   |
|---------|----------|---------|---------|
| 316.997 | -452.948 | 216.248 | -34.618 |

Tableau 2.V – Coefficients du polynôme de degré trois (spline)

## 2.3 Simulations numériques par dynamique moléculaire

### 2.3.1 Relaxation thermique

La configuration de base décrite à la section 2.1 n'a subi, initialement, qu'une relaxation de type Monte Carlo, gouvernée par le potentiel de Keating. Afin d'obtenir une structure plus réaliste d'un point de vue physique, elle est préalablement équilibrée à l'aide d'un recuit, sous le potentiel interatomique Stillinger-Weber avec paramètres modifiés (mSW).[25] Le chauffage suivi d'un refroidissement sont illustrés au graphique 2.10. Bien que la durée du recuit soit relativement courte, elle est suffisante pour observer les changements structuraux associés à la relaxation thermique. Suite à cette étape,



on échantillonne 25 configurations espacées de 0,1 ps chacune, à  $T=300$  K et à pression nulle ; ceci est nécessaire afin d'obtenir des résultats plus significatifs statistiquement, car certaines mesures sont moyennées sur un nombre restreint de sites défectueux. D'autre part, quatre simulations indépendantes statistiquement sont effectuées, tout simplement en changeant le germe du générateur de nombres aléatoires responsable de fixer la température initiale de chaque cycle de recuit. Ceci permet d'établir un intervalle d'incertitude sur certaines mesures, par exemple le nombre de défauts de coordination. Par conséquent, les résultats présentés dans les sections suivantes constituent des moyennes effectuées sur 100 configurations au total.

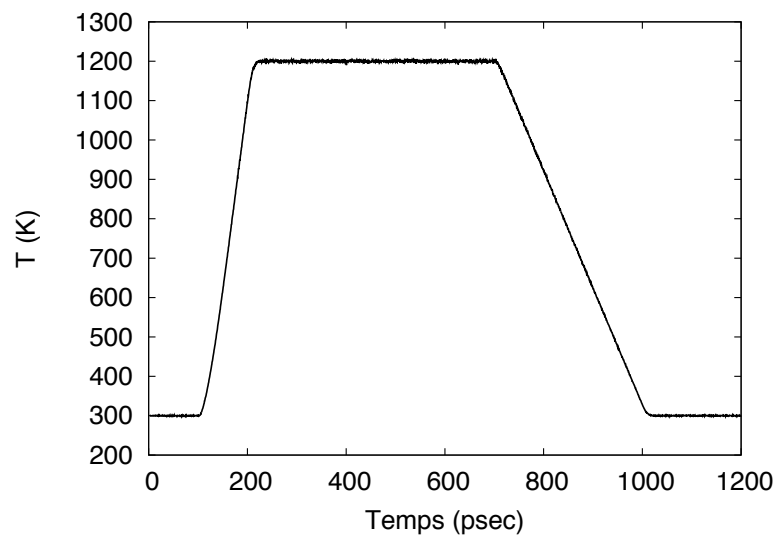


Figure 2.10 – Température du système lors du recuit

### 2.3.2 Implantation d'atomes hautement énergétiques

La simulation de l'implantation ionique dans le silicium se fait de la façon suivante : six atomes déjà présents dans le système sont sélectionnés, soit un au centre de chaque face de la boîte, puis on leur attribue une vitesse vers le centre du domaine, telle que leur énergie cinétique initiale soit de 1 keV chacun. La configuration implantée correspond au système recuit avec mSW. L'étape d'implantation dure 5 ps et elle se fait dans l'ensemble microcanonique. Durant cet intervalle, le pas de temps est diminué à 0.1 fs (plutôt que

1 fs comme pour le reste des simulations), et le potentiel mSW est combiné au potentiel Ziegler-Biersack-Littmark,[31] qui permet un adoucissement des forces à très courte portée. La figure 2.11 permet de visualiser la façon dont l'énergie est absorbée par le système au cours des 5 ps que dure l'étape d'implantation. Une grande partie de l'énergie cinétique est rapidement transmise au système sous forme d'énergie potentielle, qui subit une hausse de 3.3 keV, tout en étant graduellement redistribuée de façon uniforme dans la boîte. Le graphique suivant (figure 2.12) illustre les premières fs de ce processus, dans le cas d'un seul atome de 1 keV implanté. Ce dernier transfère toute son énergie cinétique au système très rapidement, et la moyenne quadratique de son déplacement atteint son maximum ( $\sim 27 \text{ \AA}$ ) en moins de 20 fs. Durant cet intervalle de temps, le système franchit plusieurs barrières énergétiques qui l'entraînent dans des états de moins en moins favorables énergétiquement ; l'énergie potentielle moyenne se stabilise en une vingtaine de fs aux alentours de -2.989 eV/atome. À ce stade, la moyenne quadratique du déplacement des atomes de la cible se situe près de  $0.3 \text{ \AA}$ . Par la suite, un second recuit est effectué de la même façon que le premier, avec le potentiel mSW uniquement, à pression constante et avec le pas de temps initial de 1 fs. Comme on le voit à la figure 2.13, le premier recuit entraîne un abaissement de l'énergie potentielle, qui subit un saut lors de l'implantation et diminue encore davantage suite au second recuit. Il est à noter que le même abaissement énergétique peut être obtenu par deux recuits successifs, sans l'étape d'implantation.

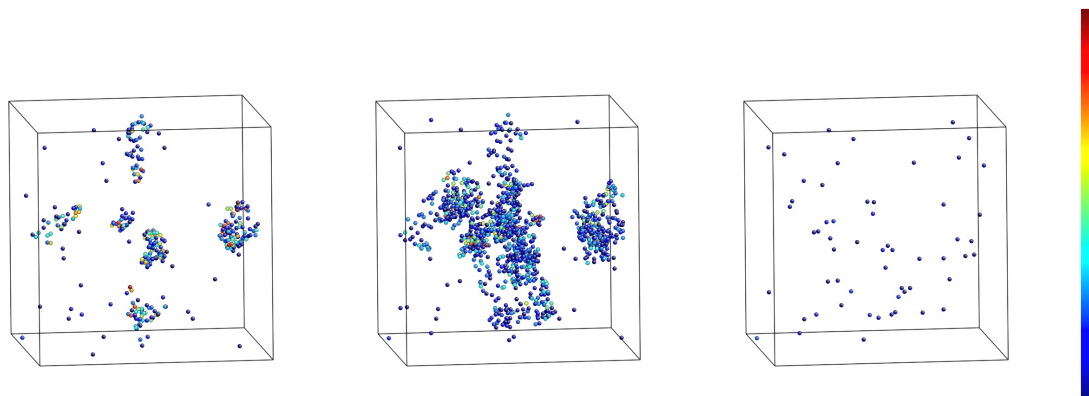


Figure 2.11 – Implantation d’atomes hautement énergétiques dans une matrice amorphe (les images ont été prises 0.05 ps, 0.1 ps et 5 ps suivant l’implantation). Seuls les atomes dont l’énergie potentielle est significativement plus élevée que la moyenne ( $\langle E \rangle = -2.983$  eV) sont illustrés. L’échelle de couleur couvre une plage de -2.1 eV (bleu) à 0 eV (rouge).

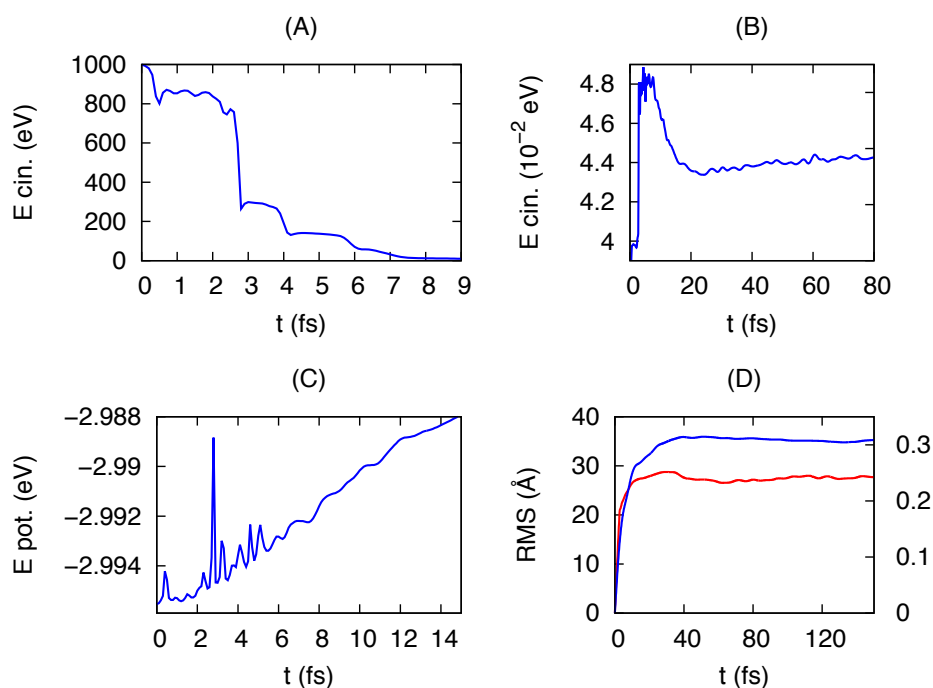


Figure 2.12 – Simulation de l’implantation d’un atome de 1 keV dans la matrice amorphe. (A) Énergie cinétique de l’atome implanté. (B) Énergie cinétique des atomes de la cible. (C) Énergie potentielle moyenne dans le système. (D) Moyenne quadratique du déplacement de l’atome implanté (courbe rouge, axe de gauche) et des atomes de la cible (courbe bleue, axe de droite).

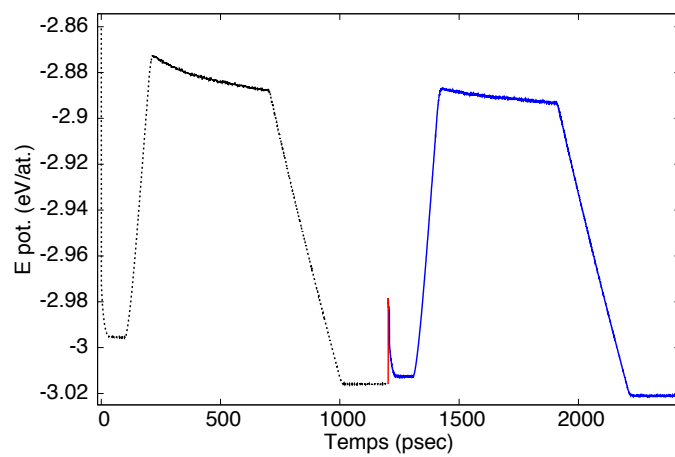


Figure 2.13 – Énergie potentielle du système lors du premier recuit (noir), l'implantation (rouge) et le second recuit (bleu)

## CHAPITRE 3

### UNDERSTANDING SUBTLE CHANGES IN MEDIUM-RANGE ORDER IN AMORPHOUS SILICON

Paule Dagenais, Laurent J. Lewis and Sjoerd Roorda

*Département de Physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP),  
Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-Ville,  
Montréal, Québec, Canada H3C 3J7*

Submitted to *J. Phys. Cond. Mat.*, Jan. 2015

#### 3.1 Abstract

Based on a detailed study of the radial distribution function (RDF) of a model for amorphous silicon (a-Si), we address the relation between short-range rearrangements and an increase in medium-range order induced by thermal relaxation. Recent experimental measurements have shown that a small peak appears in the RDF around 4.7 Å upon annealing, along with other subtle changes, and this is attributed to ordering among the dihedral angles. We show that, although this is a possible explanation, an increase in short-range order (up to second neighbors) is not only necessary for these changes to occur, but could also be their sole cause. To clarify the nature of disorder in the amorphous system, correlations among dihedral and tetrahedral angles are examined. The bivariate probability distribution of these two variables reveals small correlations between dihedral and tetrahedral angles, associated with the staggered and eclipsed conformations. In the first case, bond angles around 112.5° are favored vs. 120° in the second case. Bond angles between 95° and 100° are less probable in both conformations.

### 3.2 Introduction

The atomic structure of amorphous silicon (a-Si) has been the object of numerous studies over the last few decades.[32, 33, 34, 35, 36, 22, 37, 38] This is justified by its widespread use in microelectronic and photovoltaic devices, and because the material is the prototype of elemental covalent amorphous semiconductor and is thus ideal for the study of glasses and disorder. Empirical information about the topology of elemental disordered materials is mainly extracted from the radial distribution function (RDF), which however does not allow to define uniquely the structure because it is a one-dimensional projection of a three-dimensional structure. Experimental measurements show that a-Si produced by ion implantation, when annealed, undergoes structural changes that are visible in the RDF up to third-neighbor distances and even beyond.[2, 1]

In this work, we examine these short and medium-range order changes using a computer model of a-Si in which we introduce disorder and which we relax. We focus on five changes in the RDF caused by thermal relaxation, revealed by the high-energy x-ray measurements of Laaziri *et al.*[2] The experimental RDF is reproduced in Fig. 3.1 and the changes we are interested in are identified by arrows ; see Refs.[2, 1] for full details concerning these subtle but meaningful differences. Among these is a very small peak around  $\sim 4.7$  Å (noted 3), which was observed in a-Si samples produced by different methods.[2, 9, 1, 12, 39, 10] It is not yet clear if these intermediate-range modifications are a consequence of increasing short range-order or if they are a manifestation of ordering at further distances.

To address this question, the process of implantation and annealing is studied in our numerical model, and the distinct effects of short and intermediate-range ordering are monitored on the basis of a geometric relation between interatomic distances, bond angles, dihedral angles and third-neighbor distances. By decomposing the RDF into contributions from successive neighbor shells, we show that the small peak appearing around 4.7 Å, as well as other subtle changes in the RDF occurring upon annealing, correspond to changes in the distribution of third-neighbor distances. An increase of the medium-range order, that is ordering among dihedral angles, is not necessary for these

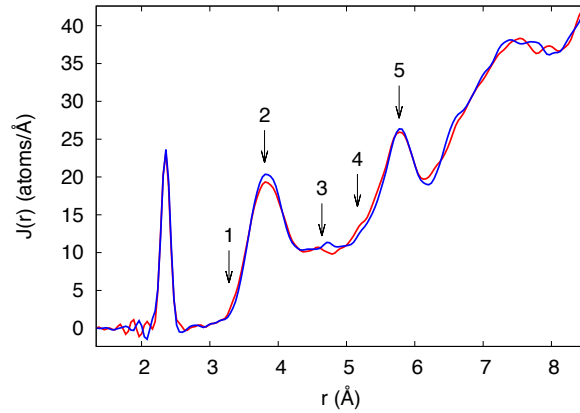


Figure 3.1 – Experimental RDF of as implanted (red curve) and annealed (blue curve) a-Si, from Laaziri *et al.*[2]. The arrows indicate changes induced by thermal annealing — see text for details.

changes to occur ; the narrowing of the bond-angle distribution suffices to explain them. However, our numerical simulations of thermal relaxation show the dihedral-angle distribution to undergo a slight narrowing. This suggests that this effect probably also occurs when the material is annealed, although there is no independent experimental evidence to support this at present as dihedral angles cannot be measured.

The relation between third-neighbor distances, dihedral angles and tetrahedral angles is based on the hypothesis that dihedral and tetrahedral angles are independent variables. The validity of this assumption is tested by comparing their joint distribution with the product of the two separate distributions. They are found to be slightly different, i.e., dihedral and tetrahedral angles are not independent variables. Slight correlations are observed in the case of dihedral angles near  $0^\circ$  and  $60^\circ$ , with corresponding bond angles of  $120^\circ$  and  $112.5^\circ$ , respectively.

### 3.3 Computational details

The a-Si model studied in the present work (in four different states of relaxation, A1, A2, B and C, as described in the next paragraph) contains 100 000 atoms and was kindly provided by N. Mousseau.[19] It constitutes a non-ideal continuous random network, in the sense that not all of the atoms are tetracoordinated. It was fabricated using an op-

timized version of the Monte Carlo approach developed by Wooten, Winer and Weaire (WWW).[19, 17, 20, 21] To achieve a more realistic state, the model is first annealed at 1200 K and zero pressure for 500 ps under the Stillinger-Weber (SW) interatomic potential (using the set of parameters fitted to the amorphous phase).[25] It was shown in previous publications that this model, after thermal relaxation with the SW potential, provides good agreement with experimental results in terms of its structural, vibrational and energetic properties.[20, 22] The connectivity in the system is defined using a cutoff radius of 3.075 Å, which is in the minimum following the first peak of the RDF; all atoms closer than this distance are considered to be first neighbors. Therefore, our definition of neighbors here is purely geometric, i.e., it is based on radial distance only.

In the following sections, we study the evolution of the system with its state of relaxation. The annealed system described above will be referred to as state A1, and A2 will correspond to two successive annealing cycles. From state A1, also, we damage the system by injecting a significant amount of kinetic energy (see below), which allows to study the relaxation process by subsequent annealing. This as-implanted state will be referred to as B and the as-implanted and subsequently annealed model will be noted C. Table 3.I presents the energetic and structural characterization of the model in states A1, A2, B and C.



Tableau 3.I – Energetic and structural properties of the a-Si model in four different states (cf. section 3.3) ;  $d_I$  is the bond length,  $\theta_t$ , the tetrahedral angle,  $\theta_d$ , the dihedral angle,  $C_I$ , the average coordination number and  $\rho$ , the density ;  $\rho_c=0.04997$  atoms/Å<sup>3</sup> (crystal density). The implantation step is carried out at constant volume, hence the as-implanted density is not indicated.

|                            | A1      | A2      | B       | C       |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|
| pot. E (eV/atom)           | -3.016  | -3.021  | -2.983  | -3.021  |
| $\rho/\rho_c$              | 0.9373  | 0.9382  | -       | 0.9388  |
| $\langle d_I \rangle$ (Å)  | 2.409   | 2.397   | 2.413   | 2.408   |
| $\Delta d_I$ (Å)           | 0.09385 | 0.09377 | 0.1064  | 0.09358 |
| $\langle \theta_t \rangle$ | 109.06° | 109.07° | 108.97° | 109.07° |
| $\Delta \theta_t$          | 11.00°  | 10.92°  | 11.58°  | 10.94°  |
| $\langle \theta_d \rangle$ | 60.00°  | 60.00°  | 60.00°  | 60.00°  |
| $\Delta \theta_d$          | 31.04°  | 30.99°  | 31.14°  | 30.98°  |
| $C_I$                      | 4.013   | 4.013   | 4.017   | 4.014   |

The simulation of ion implantation is performed as follows : six atoms are selected, one near the center of every face of the box, and a speed corresponding to 1 keV is attributed to each of them, toward the middle of the simulation cell. The implantation step lasts 5 ps and is carried out in the microcanonical ensemble. During this phase, the SW potential is combined with the Ziegler-Biersack-Littmark potential (ZBL),[31] which allows to soften the forces at very short distances. The latter is applied up to a distance of 1.2107 Å, whereas the Stillinger-Weber range of application starts at 1.8456 Å ; they are joined in between with a polynomial of degree three. The cutoff distances are from Ref. [30] ; however the spline coefficients are modified to fit the new set of parameters used along with the SW potential. A timestep of 0.1 fs during the implantation stage is employed, and 1 fs for the rest of the simulations ; this ensures that only atoms with a very high energy are subject to the ZBL potential, since others are located near their equilibrium position, and therefore outside the range of ZBL. All simulations were performed using the molecular dynamics package LAMMPS.[40]

### 3.4 Results and discussion

#### 3.4.1 The role of short and medium-range order in thermal relaxation

Figure 3.1 displays the experimental RDF before and after annealing. Five changes induced by annealing are indicated. The first two are associated with short-range ordering, which is a well known behavior of a-Si. The narrowing of the second peak of the RDF (changes 1 and 2) is correlated with the narrowing of the bond-angle distribution. In the numerical simulation of thermal relaxation, short-range ordering is revealed by a decrease of  $\Delta d_I$  and  $\Delta \theta_t$  (Table 3.I). Moreover,  $\langle d_I \rangle$  and  $\langle \theta_t \rangle$  approach the crystalline values (2.35 Å and 109.5°) with relaxation.

We are mainly interested in the changes noted 3, 4 and 5 since they provide information about intermediate-range ordering. The key question is whether these changes are actually caused by an increase in the medium-range order, which would correspond to increased ordering among dihedral angles, or if they are a consequence of short-range ordering. To address this problem, we decompose the RDF from the numerical a-Si model (in state A1) into contributions from successive layers of neighbors ; the results are displayed in Fig. 3.2. Here we define neighborhood in terms of the number of bonds, i.e., connectivity, rather than distance. Hence, an  $n$ th-neighbor of an atom is an atom that can be connected to the first one by a path consisting of  $n$  consecutive nearest-neighbor bonds. Thus, for example, third-neighbors lie in the range 3.5 – 7 Å (cf. Fig. 3.2), compared to 4.5 Å and 5.9 Å in the crystal. The curves so obtained are consistent with previous studies based on other continuous random networks.[41] As we can see, with this definition, some third neighbors are closer than some second neighbors. Figure 3.4 illustrates third neighbor distances in a tetrahedral unit (from atom 0 to 3). As can be observed, every dihedral angle leads to three possible paths connecting an atom to its third neighbors : two equivalent paths are associated with  $\theta_d$  and  $\theta_d - 120^\circ$ , and one longer path is associated with  $\theta_d + 120^\circ$  ; these are responsible for the two peaks associated to third neighbor distances in c-Si, as well as the bimodal appearance of the 3<sup>rd</sup> neighbor distance distribution in a-Si.

From Fig. 3.2, we infer that the small peak at  $\sim 4.7$  Å (noted 3 in the annealed curve

of Fig. 3.1) is associated with the first peak of the third-neighbor distribution. It also appears that the changes noted 4 and 5 in the experimental curves correspond to changes in the minimum and in the second peak of the third-neighbor distribution.

The simulation of ion implantation, followed by thermal relaxation, actually reveals a small increase of medium-range order, manifest in increased dihedral angle ordering. Indeed, as can be seen in Table 3.I, the distribution becomes narrower around the crystalline value ( $60^\circ$ ), with  $\Delta\theta_d$  decreasing from  $31.14^\circ$  to  $30.98^\circ$ . Over four statistically independent simulations, annealing the as-implanted model (state B) led to a decrease of  $\Delta\theta_d$  between  $0.16^\circ$  and  $0.17^\circ$  in all cases, which ensures that the increase of medium-range order is not characteristic of a particular run. Changes in the third-neighbor distance distribution also occur : the two main peaks grow and the minimum between them decreases. This is illustrated in Fig. 3.3 : the black curve represents the difference between the third-neighbor distance distribution in the annealed model (state C) and the as-implanted model (state B). The three main modifications correspond to real changes observed experimentally in the RDF (noted 3, 4 and 5 as in Fig. 3.1). These rearrangements coincide with a decrease in energy of about 0.04 eV/atom.

To distinguish the influence of short and medium-range order on the 3<sup>rd</sup> neighbor distance distribution, it is necessary to disentangle effects from bond lengths, bond angles and dihedral angles. The bond length distribution is not a good candidate to explain changes 3, 4 and 5 in the RDF since it has been shown experimentally that the first peak of the RDF remains unchanged in terms of width upon thermal annealing.[2] Rather, we will try to determine if they are caused by global ordering in the bond angles, the dihedral angles, or both.

To do so, we construct four fictitious distributions for 3<sup>rd</sup> neighbor distances ; we will take differences between them and compare them to the results for the model, shown as the black curve in Fig. 3.3. The first two distributions are based on fixed bond length and bond angle distributions, along with two dihedral angle distributions of different widths (which were simply extracted from the model in two different states, *a* and *b*). We refer to those distributions as  $P_a(d_3)$  ( $\Delta\theta_d=31.04^\circ$ ) and  $P_b(d_3)$  ( $\Delta\theta_d=31.48^\circ$ ). The two other 3<sup>rd</sup> neighbor distributions are based on fixed bond length and dihedral angle distributions,

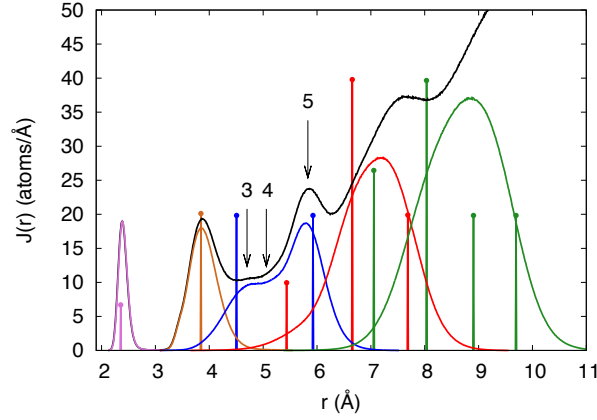


Figure 3.2 – Contributions to the total RDF (black line) from different neighbor shells, in c-Si (vertical lines with points) and a-Si (curves). Purple : 1<sup>st</sup> neighbors ; orange : 2<sup>nd</sup> neighbors ; blue : 3<sup>rd</sup> neighbors, red : 4<sup>th</sup> neighbors ; green : 5<sup>th</sup> neighbors.

along with two Gaussian bond angle distributions of different widths ( $c$  and  $d$ ) :  $P_c(d_3)$  ( $\Delta\theta_t=11^\circ$ ) and  $P_d(d_3)$  ( $\Delta\theta_t=12^\circ$ ). The various distributions are constructed assuming a purely geometric relation that expresses the distance between atom 0 and atom 3 in Fig. 3.4 :

$$d_3^2(d_1, \theta_t, \theta_d) = d_1^2 \left( \left( 1 + 2 \times \sqrt{\left\{ 1 - \frac{2}{3}(1 - \cos\theta_t) \right\}} \right)^2 + \frac{4}{3}(1 - \cos\theta_t)(1 - \cos\theta_d) \right), \quad (3.1)$$

where we also assume that red-blue-red bond angles ( $\theta_t$ ) can vary (all together, uniformly), as well as the dihedral angle ( $\theta_d$ ).

Since we assume that dihedral and tetrahedral angles are uncorrelated (we will return to this point below), i.e.,  $d_1$ ,  $\theta_t$ , and  $\theta_d$  are independent variables, we have :

$$P(d_3(d_1, \theta_t, \theta_d)) = P(d_1) \times P(\theta_t) \times P(\theta_d) \quad (3.2)$$

Note that it is important that  $P(\theta_t)$  has non-zero width in order to get the correct distribution for third-neighbor distances (see Appendix for details). Every dihedral angle leads to three values of  $d_3$ , since third neighbors located at  $\theta_d + 120^\circ$  and  $\theta_d - 120^\circ$  must

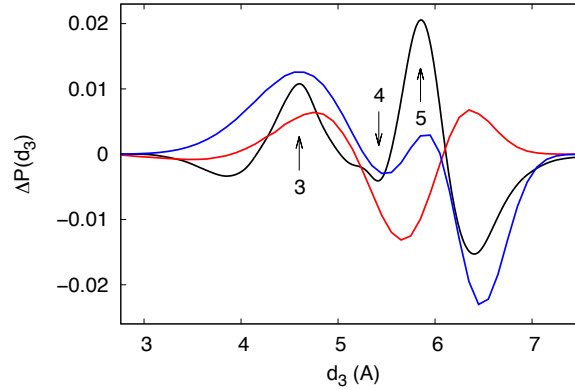


Figure 3.3 – Variations on a theme : the distribution of third neighbours  $P(d_3)$ . Black curve : difference between state C (annealed) and state B (as-implanted); red curve :  $P_a(d_3) - P_b(d_3)$ ; blue curve :  $P_c(d_3) - P_d(d_3)$ ; see text for details.

also be taken into account. By symmetry,  $\theta_d$  and  $\theta_d - 120^\circ$  produce the same distribution, whose superposition gives the first peak of  $P(d_3)$ , whereas  $\theta_d + 120^\circ$  generates the second peak.

Figure 3.3 shows the differences  $P_a(d_3) - P_b(d_3)$  (red curve) and  $P_c(d_3) - P_d(d_3)$  (blue curve). These results yield some interesting points. First, looking at the blue curve, it can be inferred that the narrowing of the bond angle distribution —  $P_c(d_3)$  and  $P_d(d_3)$  correspond to  $\Delta\theta_t = 11$  and  $12^\circ$ , respectively — leads to an increase of the two peaks in  $P(d_3)$  as well as the decrease of the minimum between them. This is similar to the black curve, which is data from the model (difference between  $P(d_3)$  after and before annealing), and thus does not suffer from an imposed independence between  $P(\theta_t)$  and  $P(\theta_d)$ , nor from the assumption that bond angles and bond lengths vary uniformly along the path joining atom 0 to atom 3 in figure 3.4. Thus, tetrahedral angle ordering is a possible explanation for the narrowing of the third peak of the experimental RDF as well as the emergence of a small peak at  $\sim 4.7$  Å upon annealing (changes 3, 4 and 5 in the experimental curve, Fig. 3.1). The red curve, now, shows that the contraction of the dihedral angle distribution causes the first peak of  $P(d_3)$  to increase, which contributes to the small feature at  $\sim 4.7$  Å in the RDF. However, a narrower dihedral angle distribution also results in the lowering and widening of the second peak of  $P(d_3)$ , which contradicts

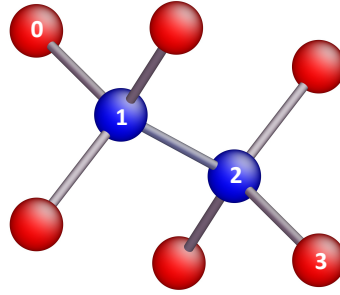


Figure 3.4 – Third neighbors in a tetrahedral unit. Equation 3.1 defines the distance between atoms 0 and 3 as a function of tetrahedral angles and the dihedral angle.

experimental results. Thus, if such ordering occurs, as suggested in a recent work,[1] the combined effects of the narrowing of  $P(\theta_t)$  and  $P(\theta_d)$  must result in the increase of the second peak of  $P(d_3)$ , that is to say, the principal consequence of thermal relaxation is the ordering among tetrahedral angles, even though a small ordering among dihedral angles is possible.

### 3.4.2 Correlations between tetrahedral and dihedral angles

The assumption that tetrahedral and dihedral angles can be treated as independent variables, which is behind Eq. 3.2, can be questioned. For this purpose, we compute the joint probability distribution,  $P(\theta_t, \theta_d)$ , which should be equal to the product of the individual distributions,  $P(\theta_t) \times P(\theta_d)$ , if the variables were independent.

We show in Fig. 3.5 the difference  $(P(\theta_t, \theta_d) - P(\theta_t) \times P(\theta_d))$ , which is clearly non zero, thus demonstrating the existence of correlations between dihedral and bond angles. We observe maxima (in red) and minima (in blue) located near dihedral angles of  $0^\circ$  and  $60^\circ$ . These data provide structural information about the amorphous structure since they indicate preferential bond angles in the case of nearly staggered configurations, with  $\theta_d \simeq 60^\circ$  (the crystalline value), and nearly eclipsed configurations, with  $\theta_d \simeq 0^\circ$ . These conformations correspond to, respectively, the most probable and the least probable value for  $\theta_d$  in the amorphous structure. This is illustrated in Fig. 3.6 which shows the

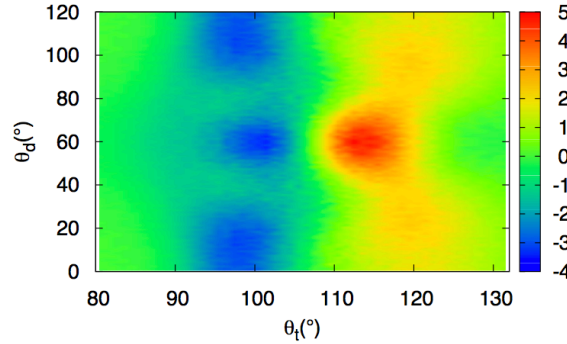


Figure 3.5 – Difference between the joint probability distribution,  $P(\theta_t, \theta_d)$ , and the product of individual distributions,  $P(\theta_t) \times P(\theta_d)$ . The color scale is scaled up by a factor of  $10^5$ .

distribution  $P(\theta_d)$  extracted from the model.

To give an idea of the magnitude of the correlations between tetrahedral and dihedral angles, we integrate the absolute value of the difference shown in Fig. 3.5, which is equal to  $\sim 0.046$ , i.e., less than 5% of the normalized distributions ( $P(\theta_t, \theta_d)$  and  $P(\theta_t) \times P(\theta_d)$ ). Based on this estimate, we conclude that Eq. 3.2 is a correct approximation since  $P(\theta_t, \theta_d)$  and  $P(\theta_t) \times P(\theta_d)$  do not differ by more than 5%.

The global maximum in Fig. 3.5 (centered on  $(\theta_d = 60^\circ, \theta_t = 112.5^\circ)$ ) indicates that, for staggered geometries, bond angles slightly larger than the average value  $\langle \theta_t \rangle = 109.6^\circ$  are favored, whereas bond angles around  $100^\circ$  are disfavored, as indicated by the minimum at  $(\theta_d = 60^\circ, \theta_t = 100^\circ)$ .

Keeping in mind that the distribution of dihedral angles is symmetric about  $60^\circ$  (thus  $\theta_d$  and  $-\theta_d + 120^\circ$  are totally equivalent), we observe that eclipsed geometries (very small dihedral angles) are preferentially associated with larger bond angles ( $\sim 120^\circ$ ), at the disadvantage of smaller bond angles (between  $95^\circ$  and  $100^\circ$ ). This is illustrated by the two secondary maxima (in yellow) located near  $(\theta_d = 25^\circ/95^\circ, \theta_t = 120^\circ)$  and the two minima (in blue) found near  $(\theta_d = 12^\circ/108^\circ, \theta_t = 98^\circ)$ .

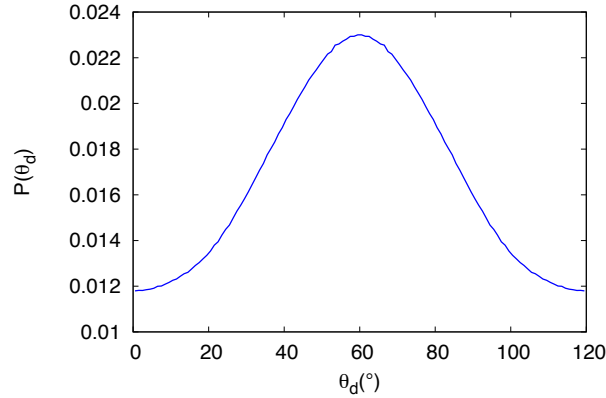


Figure 3.6 – Distribution of dihedral angles in the annealed a-Si model.

### 3.5 Summary

On the basis of numerical simulations of ion implantation and annealing of a-Si, we have established the connection between medium-range order and the relaxation process in this material. Recent high energy x-ray diffraction experiments reveal that there are some subtle differences in the RDF of amorphous silicon, before and after annealing, up to third neighbor distances.[2] It has been suggested that these intermediate-range modifications are a consequence of ordering among dihedral angles ; however, this hypothesis can not be verified experimentally since diffraction data offers no three-dimensional information on medium-range order, and therefore does not allow the dihedral angle distribution to be directly measured. Our numerical study demonstrates that annealing a damaged model of a-Si not only induces increased short-range order, but also increased intermediate-range order, up to third neighbors. This results in a slightly narrower distribution of dihedral angles, centered on  $60^{\circ}$ .

Changes induced in the RDF by thermal relaxation that were measured experimentally include the narrowing of the third peak and the appearance of a small feature at  $\sim 4.7$  Å.[2] These modifications can be understood in terms of the third-neighbor distance distribution, since its two peaks are contracted when the system relaxes. While this seems to be a direct consequence of the narrowing of the bond angle distribution, it is likely that this effect is accompanied by dihedral angle ordering, as indeed observed in our



numerical model. Nonetheless, a side effect of the narrowing of  $P(\theta_d)$  is the lowering of the third peak of the RDF, which contradicts experimental observations. Consequently, insofar as the relaxation results simultaneously in an ordering among tetrahedral *and* dihedral angles, the first of these two effects predominates. In addition, it was demonstrated from the joint distribution of dihedral and tetrahedral angles that these variables are not independent. The strongest correlations are found for dihedral angles around  $0^\circ$  and  $60^\circ$  (eclipsed and staggered geometries). The staggered conformation favors slightly broadened bond angles ( $\sim 112.5^\circ$ ), whereas the eclipsed conformation is preferably combined with even larger tetrahedral angles ( $\sim 120^\circ$ ). For both types of geometries, bond angles between  $95^\circ$  and  $100^\circ$  are disadvantaged by the system.

In conclusion, the present study provides new understanding of the medium-range topology and the relaxation process of self-implanted amorphous elemental materials. Based on a structural model and geometric considerations, it also reveals a relation between the form of the dihedral angle distribution and the radial distribution function, and therefore allows a more precise interpretation of recent high-energy x-ray diffraction measurements. Extracting information on medium-range order from the RDF is crucial in order to define uniquely the structure of different amorphous materials such as silicon, germanium or gallium arsenide, whose radial distribution functions, upon annealing, show only very subtle differences.

### 3.6 APPENDIX – Remark on the construction of the fictitious third-neighbor distance distributions

All fictitious third-neighbor distributions ( $P_a(d_3)$ ,  $P_b(d_3)$ ,  $P_c(d_3)$  and  $P_d(d_3)$  in section 3.4.1) were constructed based on Eqs. 3.1 and 3.2, assuming Gaussian bond angle and bond length distributions, and using dihedral distributions extracted directly from the a-Si model. We demonstrate in this Appendix that a bond angle distribution ( $\Delta\theta_t \neq 0$ ) of nonzero width is a necessary condition for the third neighbor distance distribution thus obtained to be valid. Indeed, a delta function  $P(\theta_t)$  located at the crystalline value leads to a third-neighbor distribution  $P(d_3)$  with pathological divergences, as shown by

the red curve in Fig. 3.7 (the blue curve from model A1 has the correct aspect). To be explicit, consider a delta function  $P(\theta_t)$  at  $\theta_t=109.5^\circ$ ; we can then express  $d_3$  in terms of  $d_1$  and  $\theta_d$  as (cf. Eq. 3.1) :

$$d_3^2(\theta_d) = d_1^2 \left( \frac{25 + 16(1 - \cos(\theta_d))}{9} \right). \quad (3.3)$$

Let  $d_1$  also take a unique value, and write the distribution  $P(d_3)$  as a function of  $P(\theta_d)$  :

$$P(d_3) = P(\theta_d(d_3)) \frac{\delta \theta_d}{\delta d_3}, \quad (3.4)$$

with

$$\frac{\delta \theta_d}{\delta d_3} = \frac{9d_3}{8d_1^2 \sqrt{1 - a^2}}, \quad (3.5)$$

where

$$a = \frac{1}{16} \left( 25 - \frac{9d_3^2}{d_1^2} \right) + 1. \quad (3.6)$$

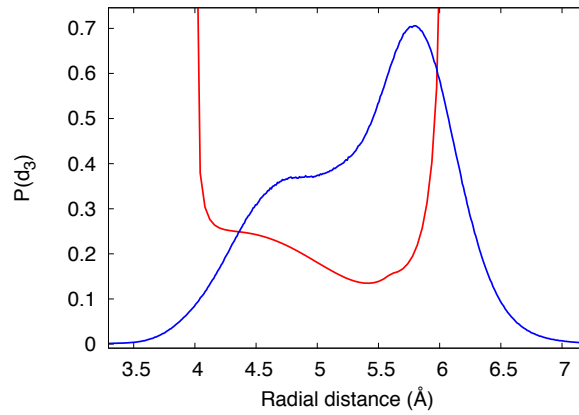


Figure 3.7 – Third-neighbor distance distributions extracted from the a-Si model in state A1 (blue) and calculated with equation 3.4 (red). Combining a unique value for the bond angle with a dihedral angle distribution of nonzero width leads to a distribution with pathologic divergences.

The double divergence in the Jacobian 3.5, at  $a = \pm 1$ , introduces divergences in the distribution  $P(d_3)$ , clearly visible in the red curve in Fig. 3.7; these have no physical meaning. We note also that it would be physically impossible to have a nonzero width

distribution for dihedral angles along with unique values for the bond angle and the bond length ( $109.5^\circ$  and  $2.35 \text{ \AA}$ ); it is therefore no surprise that this combination does not yield a correct distribution for 3<sup>rd</sup> neighbor distances.

### **3.7 Acknowledgments**

We are grateful to N. Mousseau for providing the coordinates of the initial a-Si model. This work has been supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de Recherche du Québec — Nature et Technologies (FRQ-NT). We are indebted to Calcul Québec and Calcul Canada for generous allocations of computer resources.

## CHAPITRE 4

### LOCAL ENVIRONMENT OF STRUCTURAL DEFECTS IN AMORPHOUS SILICON

Paule Dagenais, Laurent J. Lewis and Sjoerd Roorda

*Département de Physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP),  
Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-Ville,  
Montréal, Québec, Canada H3C 3J7*

Submitted to *J. Phys. Cond. Mat.*, Jan. 2015

#### 4.1 Abstract

The nature of disorder in amorphous silicon (a-Si) is explored by investigating the spatial arrangement and energies of coordination defects in a numerical model. Spatial correlations between structural defects are examined on the basis of a parameter that quantifies the probability for two sites to share a bond. Pentacoordinated atoms are found to be the dominant coordination defects. They show a tendency to cluster, and about 17% of them are linked through three-membered rings. As for tricoordinated sites, they are less numerous, and tend to be distant by at least two bond lengths. Typical local geometries associated to under and overcoordinated atoms are extracted from the model and described using partial bond angle distributions. An estimate of the formation energies of structural defects is provided. Using molecular-dynamics calculations, we simulate the implantation of high-energy atoms in the initial structure in order to study the effect of relaxation on the coordination defects and their environments.

## 4.2 Introduction

Amorphous materials are of considerable importance in condensed-matter science, largely because of their technological interest, and because they raise fundamental questions about the exact nature of disorder in non-crystalline solids.[7] Despite a vast literature pertaining to the structural, electronic and thermodynamic properties of amorphous silicon (a-Si), for example, a topological definition of this covalent semiconductor is still lacking. Of particular interest is the characterization of structural defects since they play a major role in several respects. As for the electronic behavior, electrons are responsible for the states located in the gap and in the band tails of the density of states.[32] They also influence structural properties, causing such a phenomenon as the decrease of the viscosity related to the mobility of dangling bonds — unsatisfied bonds associated with undercoordinated atoms.[42, 37] Since a-Si offers great promises in the field of photovoltaic technologies, the study of structural defects is a step toward understanding the degradation of photo-conversion devices induced by extended exposure to light.[43] Many questions remain regarding the distribution of defects within the system : are they spread evenly or located on small and highly strained regions ? Are over or undercoordinated atoms the intrinsic coordination defects in a-Si ? Can we associate defects to typical local geometries ? We address such questions in the present work.

The identification and characterization of defects in computer models of a-Si has been the object of several investigations.[44, 37, 45, 46, 32, 47, 48, 49] Some studies have revealed important similarities between thermal relaxation in amorphous silicon and the recombination of point defects in the crystalline phase. This observation led to the idea that structural defects in a-Si are akin to vacancies and interstitials (Frenkel pairs),[47, 50, 2] which would be introduced in the structure during the amorphization process and which could afterwards be annihilated by annealing. The possibility of identifying vacancies in the damaged structure was demonstrated based on an anomalous relation between the Voronoi volume and the charge of nearby atoms.[47] Other authors have investigated the distributions and local environments of coordination defects in configurations obtained by rapidly cooling from the liquid phase, using molecular-

dynamics (MD) simulations and empirical potentials such as Tersoff[44] or Stillinger-Weber.[51] In both cases, it was found that undercoordinated sites are less numerous than overcoordinated sites, the bonds being defined according to a cutoff radius centered on each atom, within which all other atoms are considered first neighbors. It was also observed that overcoordinated sites share bonds more than if they were randomly distributed and that they form bonds longer than the average bond length. The model built with the Tersoff potential, further, showed that overcoordinated atoms typically exist in two types of geometries : a nearly spiked configuration (see below), and one attached to a three-membered ring, resulting in a bond angle distribution centered on  $90^\circ$  with a secondary peak at  $60^\circ$ . In this model, all tricoordinated atoms were found to lie in a planar geometry ( $sp^2$  orbitals), which corresponds to a bond angle distribution centered on  $120^\circ$ . With the Stillinger-Weber potential, about 25% of overcoordinated sites were found to belong to three-membered rings, and the other 75% are embedded in nearly-tetrahedral environments, with a fifth bond in the direction opposite to one of the tetrahedral positions. The main peak of the bond angle distribution for three-coordinated defects was measured at  $\sim 105^\circ$ , with secondary peaks at  $90^\circ$  and  $130^\circ$ .

A corresponding analysis was carried out in a 64-atom model built by relaxing a randomly-packed system using a conjugate-gradient algorithm within an *ab initio* scheme.[52, 53] This study revealed that the mean bond angle for tricoordinated atoms is somewhat smaller than the crystalline value. No planar configurations were found for undercoordinated sites ; instead, the topologies associated with a bond angle of  $120^\circ$  were attributed to distorted tetrahedra. This model revealed that pentacoordinated atoms tend to form weaker (longer) bonds, and that usually one of their neighbors is tricoordinated. Depending on the density, the average coordination number in the system is 4.03 (for a density of  $2.6 \text{ g/cm}^3$ ) or 3.97 (for a density of  $2.3 \text{ g/cm}^3$ ).

It must however be noted that the above studies were based on computer models that are not optimal. The model considered in Refs. [52, 53], for example, does not fit closely with experiment — e.g. the first minimum in the radial distribution function (RDF) is much higher than in experiment. On the other hand, models based on rapid cooling from the melt result in frozen-in liquid configurations because the cooling rate is much too

large. Thus, these models result in a total bond angle distribution that retains a clear signature of the liquid, viz. secondary peaks at low angles around  $60^\circ$  and  $80^\circ$ . [51, 45, 46, 54] In addition, the width of the distribution is somewhat larger than the experimental value [2] ( $\Delta\theta_t \simeq 14\text{-}16^\circ$  versus  $\simeq 10^\circ$ ). Thus, it is not clear if the predominance of fivefold sites, which results in an average coordination number greater than four, is a consequence of the liquid character remaining in the glassy state or if it is truly representative of the amorphous phase.

Questions regarding the nature of structural defects and the predominance of one over the other remain a matter of debate. Pantelides introduced the notion of floating and dangling bonds, respectively associated with over and undercoordinated sites. [55] Based on theoretical and experimental results, he argued that the main active center in electron paramagnetic resonance (EPR) experiments was the floating bond. Further studies based on EPR measurements however concluded that the dangling bond was the basic structural defect in a-Si. [56, 57, 58] In subsequent work using tight-binding calculations, it was shown that only dangling bonds are EPR active whereas floating bonds give rise only to tiny magnetic moments, i.e., overcoordinated atoms would not be detected by EPR experiments. [59] Thus, it is not yet clear what is the dominant intrinsic defect in a-Si.

In this work we examine a realistic model of a-Si initially fabricated with the Wooten, Winer and Weaire (WWW) algorithm, [17] and conclude that the dominant structural defect is the pentacoordinated site. The size of the system is particularly important in the study of defects, since these represent only a small percentage of the sites; the model used here consists of 100 000 atoms. We find that tricoordinated atoms are anticorrelated, i.e., prefer not to form bonds with one another, and this is a consequence of thermal relaxation (annealing). In contrast, bonds between overcoordinated atoms are favored, and this tendency is amplified by annealing. Pairs of over/undercoordinated sites have a slight tendency to share bonds, which disappears upon thermal relaxation. Our model provides information about typical atomic geometries of coordination defects. For tricoordinated sites, first neighbors are typically arranged either in a planar geometry or in a deformed tetrahedral structure. Isolated pentacoordinated atoms are also found

in tetrahedral-like conformations, with an extra fifth neighbor, or else are disposed in a spiked configuration with three atoms placed in a plane forming bonds of  $\sim 120^\circ$  and the other two located above and below this plane. About 17% of overcoordinated sites belong to three-membered rings.

### 4.3 Theoretical context and methodology

#### 4.3.1 Computational details

This work is based on a model of amorphous silicon containing 100 000 atoms and produced with an optimized version of the WWW algorithm,[19, 17, 20, 21] kindly provided by N. Mousseau. We examine the system in five different states : states A1 and A2 refer to one or two successive annealing cycles of the initial WWW model. State B is obtained by implanting high-energy atoms in the A1 structure, and state C results from subsequent annealing of this system. Details of the structure and state of energy of the model in its different states, as well as a complete description of the numerical simulations, can be found elsewhere.[60] We simply mention here that all simulations were carried out using the Stillinger-Weber interatomic potential (using the set of parameters fitted to the amorphous phase[25]) within the MD package LAMMPS.[40]

#### 4.3.2 Connectivity of the amorphous structure

The definition of atomic bonds — and hence first-neighbors — in disordered systems is ambiguous, in particular in empirical models where information about the electronic density is not available. The simplest way to define first neighbors is in terms of a cutoff radius ( $r_c$ ), which is located in the minimum following the first peak of the RDF. Since this minimum is non-zero, the connectivity of the system, and thereby the identification and character of coordination defects, depend on the choice of  $r_c$ . As will be discussed below, a parameter used to probe spatial correlations between defect types may be constructed from partial RDFs  $g_{ij}(r)$  which give the probability (per unit volume) to find a  $j$ -coordinated atom at a distance  $r$  from an  $i$ -coordinated atom. The weighted sum of



the partial RDFs gives the total RDF  $g(r)$  :

$$g(r) = \sum_{i,j} g_{ij}(r) \times \frac{N_i}{N_{tot}} \quad (4.1)$$

where  $N_i$  is the total number of  $i$ -coordinated atoms. Because there is a continuum of atoms in the (non-zero) first minimum of the total RDF, some of the partial RDFs change discontinuously at  $r=r_c$  (here  $r_c = 3.075 \text{ \AA}$  — see below). For example, for a pentacoordinated site, the probability of finding a first neighbor falls to zero discontinuously at a radial distance equal to the cutoff radius, since it is the value of  $r_c$  which defines up to what radial distance other atoms are considered first neighbors. On the other hand, for a tricoordinated site, the probability of finding a second neighbor goes discontinuously from zero to a non-zero value at  $r=r_c$ , since it is this value that defines the minimal distance at which other atoms are considered second neighbors. As a result,  $g_{34}(r)$  rises discontinuously at  $r=r_c$ . Those two features are illustrated in Fig. 4.1, where  $g_{34}(r)$  and  $g_{54}(r)$  are shown.

In a study based on the local density approximation within density functional theory, Stich et al. introduced the notion of weak bonds,[54] a type of defect different from those mentioned earlier. In terms of electronic density, such a bond is characterized by two low maxima instead of a single maximum centered on the bond as is the case for normal tetracoordinated atoms. Geometrically, we may define a weak bond as a bond whose length is somewhat larger than the average bond length, thus in some interval in between the first and second peaks in the RDF. There is no absolute way to define this interval because the RDF is nowhere zero in this region, and because the first and second-neighbour peaks have a significant width and are not symmetric. However, a visual inspection of the RDF reveals that the second-neighbor peak starts at about  $3.075 \text{ \AA}$ , and this is the value we have used for  $r_c$  (unless otherwise noted), which includes long bonds, while the first-neighbor peak dies at about  $2.935 \text{ \AA}$ , and this is the lower bound we have used for defining weak bonds. Thus, according to this definition, weak bonds are included in the connectivity table when  $r_c = 3.075 \text{ \AA}$ , but excluded if  $r_c = 2.935 \text{ \AA}$ .

That being said, three-coordinated defects do not seem to admit weak bonds since

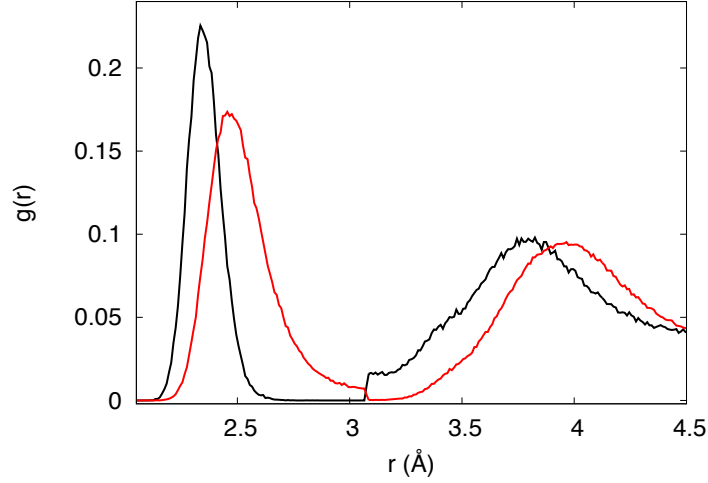


Figure 4.1 – Discontinuities at  $r=r_c=3.075$  Å in the partial RDFs  $g_{34}(r)$  (black) and  $g_{54}(r)$  (red) — see text for details.

moving  $r_c$  from left to right in the  $r_c$  interval does not yield new three-coordinated neighbors in the connectivity table. In contrast, some pentacoordinated sites do form weak bonds upon changing  $r_c$ . A subset of overcoordinated atoms that do not possess weak bonds can thus be identified, and these will be used below to characterize the local environments of defects.

Despite the fact that the upper value of the  $r_c$  interval ( $3.075$  Å) seems like a more natural choice for  $r_c$  based on the concept of weak bonds, it remains to some degree arbitrary. Variables such as the number of  $i$ -coordinated defects or the correlation parameter  $P_{ij}$  (which will be introduced in the next section) may vary quantitatively depending on  $r_c$ ; however, the tendencies that we observe, for example the increase or decrease of those quantities as a response to implantation or annealing, were verified not to be affected by the inclusion or exclusion of weak bonds, and it is those tendencies that we intend to identify in this work.

### 4.3.3 The spatial correlation parameter

Similarly to the analysis by Ishimaru of a melt-and-quench a-Si model,[44] we introduce a parameter ( $P_{ij}$ ) which probes spatial correlations between atoms according to

their coordination number. It allows to determine if coordination defects are randomly distributed in the amorphous system or if, rather, they are spatially correlated (tendency to form bonds) or anticorrelated (tendency not to form bonds).  $P_{ij}$  is defined in terms of  $Z_{ij}$ , the average number of  $j$ -coordinated neighbors of an  $i$ -coordinated atom, which itself is computed from the partial RDF  $g_{ij}(r)$  :

$$Z_{ij} = \int_0^{r_c} 4\pi r^2 \rho_0 g_{ij}(r) dr \quad (4.2)$$

$$P_{ij} = \frac{Z_{ij}}{\sum_k Z_{ik}} = \frac{Z_{ij}}{i}, \quad (4.3)$$

where the index  $k$  covers all possible coordination numbers.

For the purpose of comparison, we define a reference parameter  $P_{ij}^{\text{ref}}$  that corresponds to a network in which atoms and bonds are randomly distributed so that the position and the coordination number of an atom are two uncorrelated variables. It is defined as follows. Each bond supports two ends ; let  $E_i$  be the number of bond ends (in the whole system) attached to an  $i$ -coordinated atom and  $L_{ij}$  the probability for a bond to possess an  $i$ -type end and a  $j$ -type end. We can thus write :

$$P_{ij} = \frac{L_{ij}}{\sum_k L_{ik}}. \quad (4.4)$$

In a totally random system we have :

$$L_{ij}^{\text{ref}} = \frac{E_i \times (E_j - j\delta_{ij})}{(\sum_k E_k)^2} = \frac{iN_i \times j(N_j - \delta_{ij})}{(\sum_k kN_k)^2} \quad (4.5)$$

so that

$$P_{ij}^{\text{ref}} = \frac{j(N_j - \delta_{ij})}{\sum_k k(N_k - \delta_{ik})}. \quad (4.6)$$

Spatial correlations between coordination defects can thus be evaluated by comparing  $P_{ij}$  in the amorphous system with the reference  $P_{ij}^{\text{ref}}$ . A ratio of 1 indicates a complete

absence of correlations between the coordination number of an atom and those of its neighbors ; a ratio of  $x$  indicates that the probability for a neighbor of an  $i$ -coordinated site to be  $j$ -coordinated (both chosen randomly in the amorphous system) is  $x$  times higher than in a system with sites and bonds distributed randomly. This ratio is symmetric with respect to the  $i$  and  $j$  indices, since the probability  $L_{ij}$  is itself symmetric.

## 4.4 Results and discussion

### 4.4.1 Spatial correlations between coordination defects

Four statistically independent simulations were performed, simply by changing the seed of the random number generator used to set the initial temperature of each annealing cycle. This provides a confidence interval on the correlation parameters and the number of coordination defects. We note that, while the results vary a bit from run to run, the tendencies shown by the different runs are the same. For each simulation, the results are also averaged over 25 configurations ; this is necessary since some measurements are averaged over a small number of defectuous sites. Thus, the results are averaged over 100 configurations in total, and they are presented in Table 4.I.

We examine first the model in state A1 (i.e., after one annealing cycle). It contains 2.1% of overcoordinated atoms and 0.89% of undercoordinated atoms, consistent with the fact that the formation energy is higher for the latter. The predominance of penta-coordinated sites may seem at odds with experiment — x-ray diffraction measurements indicate that the average coordination number is 3.79 in the as-made sample and raises to 3.88 after annealing,[2] which suggests a majority of undercoordinated sites. In our model, the corresponding values are 4.017 and 4.013 (cf. states B and C in Table 4.I). The exact values evidently depend on the particular choice of  $r_c$ . However, a most important factor is the way coordination numbers are calculated in experiment. Indeed, they are obtained by fitting a Gaussian curve to the first peak of the RDF, which can then be integrated ; the distribution of nearest-neighbors is thus assumed to be symmetric. In our model, the first peak of the RDF does not resemble a Gaussian : the right-hand side extends more than the left-hand side, leading to larger coordination numbers. If we pro-

ceed as in experiment (but fit the Gaussian to the left-hand side and multiply by two), we find the coordination number to increase from 3.26 in state B to 3.30 in state C. These numbers cannot be compared directly to experiment ; however, this demonstrates that the model behaves the same as in experiment — the coordination number approaches 4 upon annealing.

|                              | A1    | A2    | B     | C     |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $N_2$                        | 0     | 0     | 2     | 1     |
| $N_3$                        | 886   | 844   | 974   | 875   |
| $N_4$                        | 96995 | 96983 | 96437 | 96936 |
| $N_5$                        | 2112  | 2165  | 2572  | 2182  |
| $N_6$                        | 7     | 8     | 16    | 7     |
| $\langle Z \rangle$          | 4.013 | 4.013 | 4.017 | 4.013 |
| $P_{33}/P_{33}^{\text{ref}}$ | 0.284 | 0.225 | 0.449 | 0.279 |
| $P_{35}/P_{35}^{\text{ref}}$ | 1.34  | 1.13  | 1.33  | 1.21  |
| $P_{55}/P_{55}^{\text{ref}}$ | 3.76  | 4.15  | 4.32  | 3.84  |

Tableau 4.I – Distribution of coordination defects in the a-Si model in three different states (cf. section 4.3.1).

Table 4.I shows that threefold sites are anti-correlated ( $P_{33}/P_{33}^{\text{ref}} < 1$ ), i.e., they tend to be separated by at least two bonds. In contrast, fivefold sites are positively correlated, with  $P_{55}/P_{55}^{\text{ref}} = 3.76$  (in state A1 as an example). Thus, if we randomly select a 5-coordinated site, and pick one of its first neighbors, the probability for it to be also 5-coordinated is 3.76 higher than if the system was totally random.

These results are presented in a more visual manner in Fig. 4.2 where we show undercoordinated atoms only in the left panel and overcoordinated atoms only in the right panel, for model A1. Pentacoordinated defects show an interesting tendency to form three-membered rings. In fact,  $\sim 77\%$  of three-membered rings are composed only of overcoordinated atoms. We find similar results upon relaxing our model with other potentials, viz. EDIP[46] and Tersoff.[28] The presence of three-membered rings may therefore be viewed as a signature of the presence of penta-coordinated atoms ; we will return to this point below.

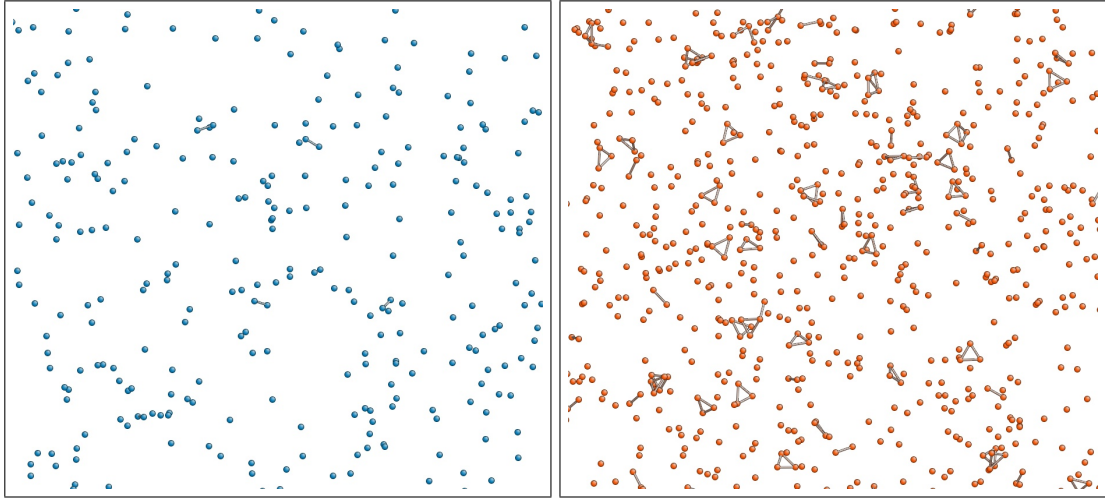


Figure 4.2 – Portions of the a-Si model in state A1. Only 3-coordinated (blue, left) and 5-coordinated (orange, right) atoms are shown. Undercoordinated sites show a tendency to be separated by at least two bonds, whereas overcoordinated sites tend to attract one another.

The implantation of energetic atoms leads to the creation of new coordination defects, of all types (cf. Table 4.I, column B). The process reduces the anticorrelated character of undercoordinated atoms, as  $P_{33}/P_{33}^{\text{ref}}$  increases slightly while remaining smaller than 1. This is due to the fact that the trajectories of implanted atoms result in highly-strained regions in which the newly-created defects are confined. Subsequent to annealing,  $P_{33}/P_{33}^{\text{ref}}$  returns to a value comparable to that in the initial system (state A1). Also, a second annealing cycle decreases slightly the correlation parameter for undercoordinated sites :  $P_{33}/P_{33}^{\text{ref}}$  goes from 0.284 to 0.225 between states A1 and A2. We conclude that structural relaxation favors the anticorrelation of tricoordinated sites.

Likewise,  $P_{55}/P_{55}^{\text{ref}}$  increases slightly upon implantation — here again because of the confinement of defects in the implantated zone —, from 3.76 (A1) to 4.32 (B). When the implanted system is thermally relaxed (state C),  $P_{55}/P_{55}^{\text{ref}}$  returns to 3.84, a value comparable to that in the non-implanted model (A1). The values of  $P_{55}/P_{55}^{\text{ref}}$  corresponding to systems A1, B and C (extracted from a single simulation) are shown in Fig. 4.3, including or excluding weak bonds in the connectivity (red and green curves, respectively). The inclusion of weak bonds causes  $P_{55}/P_{55}^{\text{ref}}$  to shift upwards and does not affect its

general aspect ; we conclude, therefore, that the changes induced by implantation and annealing occur through normal bonds, not weak bonds. The spatial correlation between overcoordinated sites increases with thermal relaxation, since  $P_{55}/P_{55}^{\text{ref}}$  goes from 3.76 to 4.15 between first and second annealing (A1 and A2).

The value of  $P_{35}/P_{35}^{\text{ref}}$  is slightly larger than 1, i.e., the spatial correlation between under and overcoordinated atoms is barely stronger than in the random reference system. It is little affected by implantation and approaches one with thermal relaxation so that correlations disappear with sufficient annealing. Hence, 3 and 5-coordinated defects that subsist in states A2 and C are more isolated from each other than in state A1. This effect presumably originates from a series of bond recombinations for neighboring pairs of under/overcoordinated sites.

#### 4.4.2 Local environment of structural defects

Different structural defects correspond to different local geometries. Figure 4.4 presents the distributions of first-neighbor distances (all first neighbors : solid curves ; closest neighbor among all first neighbors : dotted curves) for three, four and five-coordinated sites in sample A1. The mean bond length is 2.398 Å, and it is 2.323 Å, 2.349 Å and 2.454 Å for three, four and five-coordinated atoms, respectively. The variances of these distributions are 0.087 (3-coordinated sites), 0.091 (4-coordinated sites) and 0.18 (5-coordinated sites). We note that the distribution of overcoordinated atoms is much wider than the other two, indicating that these defects belong to a larger variety of local environments. This is also visible in the bond angle distributions : the variance of the partial distribution for undercoordinated atoms is 10.09, and 24.57 for overcoordinated sites.

The local environments of structural defects can also be characterized by the distribution of potential energies for the defects themselves and their first shell of neighbors. Table 4.II presents the average potential energy of different groups of atoms relative to the average in state A1. Four independent simulations were performed to anneal the initial configuration into state A1 ; it was found that per-atom energies (from the Stillinger-Weber potential[24]) do not vary more than 0.16% from run to run. The first column of Table 4.II displays the difference in energy  $\Delta E$  for different types of atoms with the

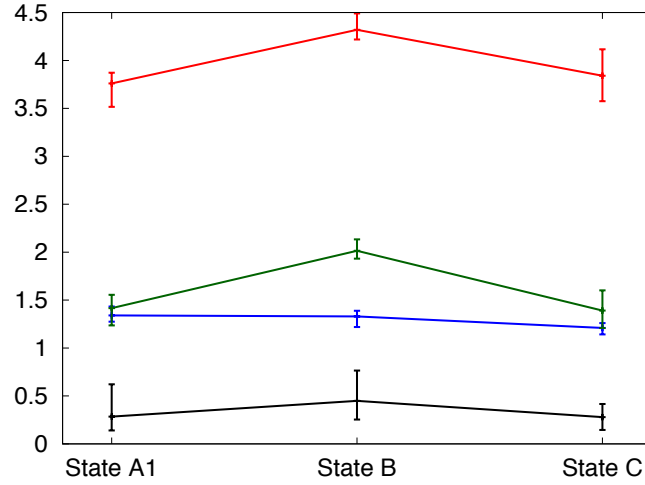


Figure 4.3 – Correlations between coordination defects during implantation and annealing. Black line :  $P_{33}/P_{33}^{\text{ref}}$  ; blue line :  $P_{35}/P_{35}^{\text{ref}}$  ; green line :  $P_{55}/P_{55}^{\text{ref}}$  excluding weak bonds ; red line :  $P_{55}/P_{55}^{\text{ref}}$  including weak bonds. The error bars indicate the lowest and larger values obtained over the four statistically independent simulations.

average for all atoms,  $E_{\text{ave}} = -3.016$  eV/at. These energies do not necessarily reflect the predominance of certain types of atoms, since the local environment must also be considered. The second column presents corresponding information, but now comparing to the energy of those nearest-neighbors which are tetracoordinated. To evaluate the energy cost of a defect, we average the potential energy of the defect itself and its nearest-neighbors, and take the difference with the energy of tetracoordinated sites with no defective neighbors. Doing so we find an average of 0.171 eV/at. for threefold atoms, 0.120 eV/at. for isolated fivefold atoms and 0.076 eV/at. for three-membered rings of overcoordinated sites. This explains why overcoordinated atoms are more numerous, and why such a high percentage of them ( $\sim 17\%$  in state A1) tend to form three-membered rings ; this percentage is stable under successive annealings.



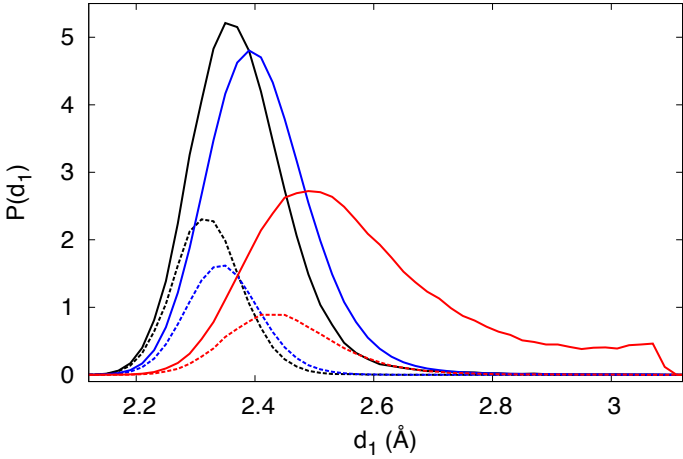


Figure 4.4 – Distributions of first-neighbor distances (all first neighbors within the cutoff radius : solid curves ; only the closest neighbor among all first neighbors : dotted curves) for three (black), four (blue) and five-coordinated (red) atoms. Tricoordinated sites tend to form shorter bonds. Pentacoordinated atoms form longer (weak) bonds, and their bond length distribution is much wider.

| Type of atom | $\Delta E$ (eV/at.) | 1 <sup>st</sup> neighbors' $\Delta E$ (eV/at.) |
|--------------|---------------------|--|
| a            | -0.019              | -  |
| b            | 0.700               | -0.031*  |
| c            | -0.067              | 0.138*   |
| d            | 0.161               | 0.022*   |
| e            | -0.114              | 0.144*   |

Tableau 4.II – Difference between the potential energy of different types of atoms and the average potential energy of the system in state A1 :  $\Delta E = E - E_{\text{ave}}$  (where  $E_{\text{ave}} = -3.016$  eV/at.)

- a : tetracoordinated atom with no defective neighbors
- b : tricoordinated atom
- c : Pentacoordinated atom
- d : Pentacoordinated atom belonging to a triangular geometry\*\*
- e : Pentacoordinated atom not belonging to a triangular geometry\*\*
- \* Only tetracoordinated atoms
- \*\* Triangular geometry refers to a three-membered ring formed of 5-coordinated atoms only

It is interesting to examine how the energy cost is shared between the defects and

their environments. Undercoordinated defects have a higher potential energy than the global average ( $\Delta E = 0.700$  eV/at.), while their first neighbors are almost at par with the global value ( $\Delta E = -0.031$  eV/at.). Thus, essentially all of the excess energy in an undercoordinated defect lies in the defect itself. As for overcoordinated atoms, two cases may be distinguished. Pentacoordinated defects arranged in three-membered rings absorb the bulk of the energy cost ( $\Delta E = 0.161$  eV/at.), while neighboring tetracoordinated atoms are close to the average ( $\Delta E = 0.022$  eV/at.). In contrast, isolated overcoordinated sites have potential energies below the global average ( $\Delta E = -0.114$  eV/at.) while neighboring tetracoordinated sites lie higher in energy ( $\Delta E = 0.144$  eV/at.).

Figure 4.5 displays the partial bond angle distributions for under and overcoordinated atoms, from which we can extract some information about the local geometries of the defects. For bond angles associated to tricoordinated sites, the distribution is centered about  $112.9^\circ$ . It was shown above that these defects mostly have neighbors which are tetracoordinated. They occur mainly in two types of geometries. The first one resembles a distorted tetrahedral configuration (the bond angle is  $\sim 109.5^\circ$ ), as illustrated on the left panel of Fig. 4.6. This tetrahedral geometry suggests the presence of a fourth atom (not bonded to the central atom according to our connectivity table), in a direction perpendicular to the plane formed by atoms 2, 3 and 4. The second geometry is planar, corresponding to  $sp^2$  orbitals, and is shown in the right panel of Fig. 4.6.

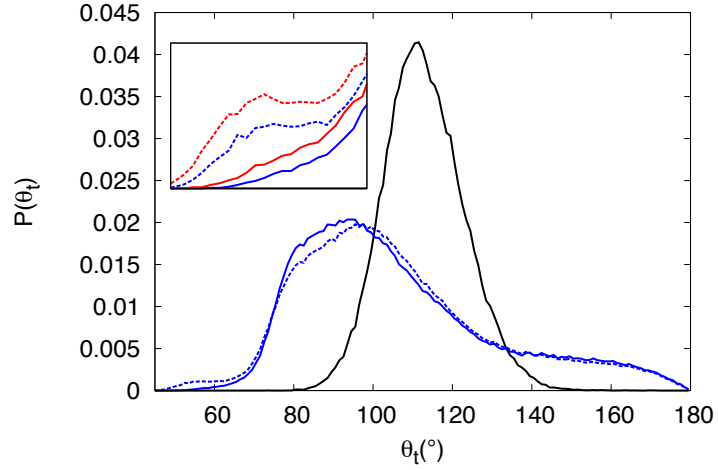


Figure 4.5 – Bond angle distributions for undercoordinated (black line) and overcoordinated atoms in sample A1, including or not weak bonds in the connectivity (dashed blue line and solid blue line, respectively). The inset focuses on the small bump around  $55^\circ$  in the distributions for pentacoordinated atoms ; we also show in the inset the results for sample B (dashed red line and solid red line).

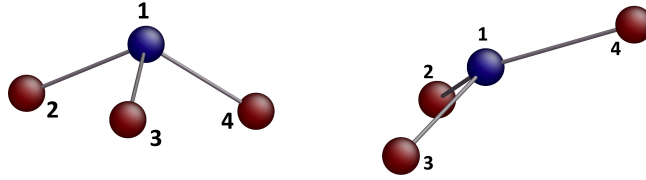


Figure 4.6 – Typical configurations for undercoordinated atoms : deformed tetrahedral geometry (left) and planar geometry (right).

The blue curves in Fig. 4.5 correspond to angles centered on 5-coordinated sites, including or not weak bonds in the connectivity map (dashed and solid line, respectively). Bond angle distributions extracted from melt-and-quench a-Si models (using either the Tersoff potential,[45] EDIP,[46] or *ab initio* calculations[54]) suggest a similarity between the local environments of overcoordinated atoms in our model and in the liquid phase of silicon. In those models, the bond angle distribution of the liquid phase is characterized by a large main peak centered on  $100^\circ$ , in addition to a secondary peak at  $60^\circ$  ;

upon cooling into the amorphous state, the main peak narrows down and moves toward the crystalline value while the amplitude of the secondary peak becomes very small. For angles subtended by overcoordinated atoms in our model, the main peak is centered on  $90^\circ$  and the distribution remains non negligible up to a very high value ( $\sim 170^\circ$ ). The low secondary peak is near  $55^\circ$  and comes from the inclusion of weak bonds in the distribution (dashed blue line). The triangular geometries mentioned earlier, which mainly consist of weak bonds, are responsible for the small shoulder on the left of the distribution. The red curves in the inset of the graphic correspond to the partial distributions of the as-implanted system (state B). Again, the dashed line corresponds to the inclusion of weak bonds in the connectivity, and the solid line, to their exclusion. The implantation causes a small decrease of the main peak, and a slight increase around  $55^\circ$ , which disappears upon annealing. This indicates that the number of triangular conformations has grown as a response to implantation. In the initial, as-implanted and annealed states (A1, B and C), the portion of overcoordinated sites forming three-membered rings is respectively  $\sim 17\%$ ,  $\sim 22\%$  and  $\sim 17\%$ .

Figure 4.7 shows two types of geometries associated with isolated overcoordinated atoms. On the left, four atoms are positioned in a plane while the fifth bond is approximately perpendicular to this plane. On the right, the conformation comprises two colinear bonds intersected by a plane containing the three others. As mentioned previously, the energy cost of such a defect is absorbed by the environment. Figure 4.8 displays a group of three overcoordinated atoms in a triangular geometry, whose average energy is larger than the global average by 0.178 eV per atom. The interatomic distances between atoms 1, 2 and 3 support the idea that triangular geometries are composed of weak bonds (distances located in the first minimum of the RDF), as  $r_{12}=2.919 \text{ \AA}$ ,  $r_{23}=2.859 \text{ \AA}$  and  $r_{34}=2.929 \text{ \AA}$  vs.  $2.41 \text{ \AA}$  on average in the model. They are frequently surrounded by four-membered rings, as is the case here, which generates angles around  $90^\circ$ . As discussed above, this type of conformation is stable under thermal relaxation.

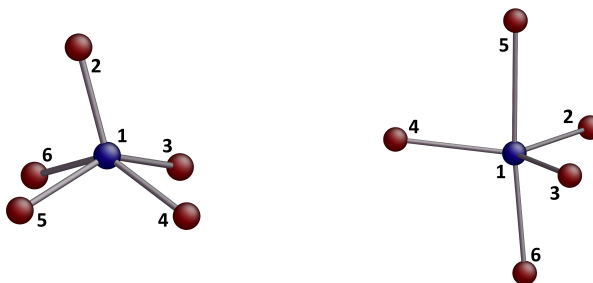


Figure 4.7 – Typical environments for overcoordinated atoms : deformed tetrahedral geometry (left) and spiked conformation (right).

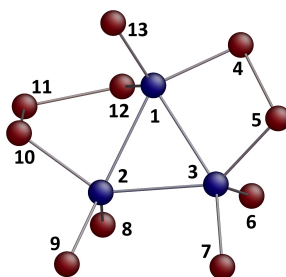


Figure 4.8 – Example of a triangular geometry for overcoordinated atoms ; atoms 1, 2 and 3 are connected by weak bonds of lengths  $r_{12}=2.919 \text{ \AA}$ ,  $r_{23}=2.859 \text{ \AA}$ , and  $r_{34}=2.929 \text{ \AA}$ .

## 4.5 Summary

Several studies have addressed the question of the spatial arrangement of defects in amorphous silicon on the basis of models generated on the computer. Some of these models were obtained using the melt-and-quench technique, others by relaxing a random system with a conjugate-gradient algorithm. Using a modified version of the WWW algorithm, Barkema and Mousseau have fabricated a realistic structural model containing 100 000 atoms.[19] We have characterized the coordination defects in this model in terms of spatial arrangements and surrounding geometries, and this provides a reliable description of the structure at the atomistic level.

We have shown that undercoordinated atoms display a negative spatial correlation, i.e., they prefer not to be nearest neighbors to each other and be separated by at least two bonds ; this tendency increases upon annealing. The dominant coordination defects

in the model are pentacoordinated sites, as they are energetically more favorable. These are characterized by a positive spatial correlation, i.e., they tend to form bonds. This correlation also increases under the effect of relaxation. Among overcoordinated sites,  $\sim 17\%$  are linked in three-membered rings. This proportion increases slightly upon implantation of high-energy atoms, and returns to a comparable value after annealing. Pairs of neighboring over/undercoordinated defects are a bit more probable than in a totally random system. Nevertheless, thermal relaxation decreases the value of  $P_{35}/P_{35}^{\text{pref}}$ , which suggests the recombination of dangling and floating bonds.

From the partial distributions of bond angles and bond lengths, we have extracted a description of the local environment of coordination defects. For tricoordinated sites, two typical conformations are observed, one planar and the other resembling a distorted tetrahedron; this causes an average bond angle slightly above the crystalline value. In both cases, the potential energy of defective atoms lies above the system average, whereas first neighbors have energy slightly under the average.

Pentacoordinated sites are predominantly found in three types of geometries, two of which consist of an isolated defect having only tetracoordinated neighbors, while the third one is composed of three interconnected defects, often surrounded by four-membered rings formed of tetracoordinated sites. We have shown that the latter are stable under thermal relaxation. In the case of an isolated pentacoordinated site, the energy cost is absorbed by the first-neighbor shell, and the defect possesses a lower energy than the global average. In contrast, when overcoordinated atoms are bonded in three-membered rings, the energy cost is mostly absorbed by the defect themselves. The energy of their nearest neighbors also lies slightly above the average.

Taking into account the first neighbor shell, the average formation energies for an isolated tricoordinated site, an isolated pentacoordinated site and a triangular conformation made of pentacoordinated atoms are, respectively, 0.171 eV/at., 0.120 eV/at. and 0.076 eV/at.

The characterization of coordination defects in a-Si is one step toward defining the nature of disorder in this material. More extensive studies are necessary to achieve a complete description of the atomistic structure of tetravalent amorphous semiconductors. For

example, once it is clear how atoms are arranged in the vicinity of coordination defects, an interesting avenue would be to determine how the different local conformations affect the electronic density of states. Besides, *ab initio* calculations could be employed to test the stability of these conformations in the amorphous structure, which would add a validity criterion to the results presented in this paper. First principle calculations could also push further the attempt to define and identify vacancies and interstitials in amorphous materials. Finally, further experiments are needed to identify with certainty the dominant structural defect in amorphous silicon.

#### **4.6 Acknowledgments**

We are grateful to N. Mousseau for providing the coordinates of the initial a-Si model. This work has been supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de Recherche du Québec — Nature et Technologies (FRQ-NT). We are indebted to Calcul Québec and Calcul Canada for generous allocations of computer resources.

## CHAPITRE 5

### CONCLUSION

Cette étude numérique d'un modèle de silicium amorphe corrobore l'idée selon laquelle la relaxation structurale se manifeste d'une part localement, soit par des changements au niveau des corrélations spatiales à courte portée entre les défauts de coordination (chapitre 3), et d'autre part par un ordonnement à moyenne portée, c'est-à-dire parmi les angles dièdres (chapitre 4). En outre, l'analyse statistique du modèle a permis de décrire l'arrangement spatial et l'environnement local des défauts de coordination.

En premier lieu, il a été démontré que le recuit d'un échantillon numérique de a-Si endommagé entraîne non seulement une augmentation de l'ordre à courte portée, mais également à moyenne portée, c'est-à-dire jusqu'à des distances correspondant à la troisième couche de voisins. Cela se traduit par un resserrement de la distribution des angles dièdres autour de  $60^\circ$ . Ceci permet de mieux comprendre certains changements observés expérimentalement dans la FDR lors du recuit, soit le resserrement du troisième pic principal ainsi que l'apparition d'un renflement à  $\sim 4.7 \text{ \AA}$ . En effet, ce travail montre que ces changements s'expliquent en termes de la distribution des distances aux 3<sup>èmes</sup> voisins, dont les deux pics se resserrent sous l'effet de la relaxation thermique. Malgré le fait que les simulations numériques aient révélé une augmentation de l'ordre parmi les angles dièdres, le resserrement de la distribution des angles tétraédriques est non seulement nécessaire, mais pourrait expliquer à lui seul les changements observés dans la FDR. En d'autres mots, ceux-ci pourraient n'être que des répercussions d'une augmentation de l'ordre à courte portée, d'autant plus qu'il a également été démontré qu'un resserrement de la distribution d'angles dièdres entraîne un abaissement du troisième pic de la FDR, soit le contraire de ce qui est observé en réponse au recuit. Cela n'exclue toutefois pas qu'un ordonnement parmi les angles tétraédriques *et* dièdres se produise lors de la relaxation thermique, et que l'effet combiné en soit malgré tout une élévation de ce troisième pic de la FDR.

Dans un autre ordre d'idées, le modèle étudié a permis de montrer que les défauts



sous-coordonnés présents dans a-Si possèdent une corrélation spatiale négative entre eux, i.e. ils préfèrent être séparés d'au moins deux liens, et cette tendance est accentuée par le recuit. Les défauts les plus nombreux dans le modèle sont les sites pentacoordonnés, puisqu'ils sont plus avantageux énergétiquement. Ces sites sont caractérisés par une corrélation spatiale positive ; ils ont tendance à former des liens. Cette corrélation augmente sous l'effet de la relaxation thermique. Parmi les atomes surcoordonnés,  $\sim 17\%$  sont liés entre eux dans des anneaux à trois membres, et ces conformations sont stables sous l'effet du recuit.

À partir des distributions des angles tétraédriques et des longueurs de liens soutenus par les atomes sous ou surcoordonnés, on obtient une description de l'environnement local de ces défauts. Pour les sites à trois voisins, on distingue deux conformations typiques, l'une planaire et l'autre s'apparentant à un tétraèdre déformé ; cela occasionne un angle de liaison moyen légèrement au-dessus de la valeur cristalline. Dans les deux cas, l'atome défectueux possède une énergie potentielle plus élevée que la moyenne du système, tandis que ses premiers voisins ont une énergie comparable à la moyenne.

Les atomes à cinq voisins sont caractérisés par trois géométries différentes, dont deux sont constituées d'un défaut isolé ne possédant que des voisins tétracoordonnés, alors que la troisième correspond à trois défauts surcoordonnés liés entre eux, possiblement entourés d'anneaux formés de quatre atomes tétracoordonnés. Dans le cas d'un défaut pentacoordonné isolé, le coût énergétique est absorbé par la première couche de voisins, et le défaut lui-même possède une énergie inférieure à la moyenne globale, tandis que dans le cas où ceux-ci sont liés en anneaux à trois membres, le coût énergétique est majoritairement absorbé par les défauts eux-mêmes. En tenant compte de la première couche de voisins, les énergies de formation moyennes pour un site tricoordonné isolé, un site pentacoordonné isolé et une conformation triangulaire formée de sites pentacoordonnés sont respectivement, 0.171 eV/at., 0.120 eV/at. et 0.076 eV/at.

En conclusion, ce mémoire fournit de nouvelles clés de compréhension quant à la topologie à moyenne portée et le processus de relaxation dans le silicium amorphe. Les résultats présentés permettent une interprétation plus précise des récentes mesures de diffraction de rayons X faites sur un échantillon de a-Si. De plus, la caractérisation des

défauts de coordination constitue un pas vers la compréhension de la nature du désordre dans le silicium amorphe. Des études plus approfondies seront nécessaires pour atteindre une description complète de la structure atomique des semiconducteurs amorphes tétravalents. Par exemple, d'autres expériences doivent être effectuées sur des échantillons réels pour identifier avec certitude le défaut structurel dominant dans a-Si. D'autre part, une fois identifié l'environnement local des défauts de coordination, une avenue intéressante serait de déterminer comment ces différentes conformations locales affectent la densité d'états électroniques. En outre, des calculs *ab initio* pourraient être employés pour tester la stabilité de ces conformations dans la structure amorphe, ce qui ajouterait un critère de validité aux résultats présentés dans ce document.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Roorda, C. Martin, M. Droui, M. Chicoine, A. Kazimirov, and S. Kycia. Disentangling neighbors and extended range density oscillations in monatomic amorphous semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :255501, Jun 2012. doi : 10.1103/PhysRevLett.108.255501. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.255501>.
- [2] K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss. High-energy x-ray diffraction study of pure amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 60 :13520–13533, Nov 1999. doi : 10.1103/PhysRevB.60.13520. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.13520>.
- [3] M. H. Cohen and D. Turnbull. Metastability of amorphous structures. *Nature*, 203(4948) :964–964, 08 1964. URL <http://dx.doi.org/10.1038/203964a0>.
- [4] G. S. Cargill. Dense random packing of hard spheres as a structural model for noncrystalline metallic solids. *J. Appl. Phys.*, 41(5) :2248–2250, 1970. doi : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1659198>. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/41/5/10.1063/1.165919>.
- [5] P. J. Flory. The atomic arrangement in glass. *Science*, 188(4195) :1268–1276, 1975. doi : 10.1126/science.188.4195.1268. URL <http://www.sciencemag.org/content/188/4195/1268.short>.
- [6] W. H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10) :3841–3851, 1932. doi : 10.1021/ja01349a006. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja01349a006>.
- [7] R. Zallen. *The physics of amorphous solids*. John Wiley & Sons, 2008.
- [8] D. E. Polk. Structural model for amorphous silicon and germanium. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 5(5) :365–376, 1971.

- [9] S. C. Moss and J. F. Graczyk. Evidence of voids within the as-deposited structure of glassy silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 23 :1167–1171, Nov 1969. doi : 10.1103/PhysRevLett.23.1167. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.23.1167>.
- [10] S. Kugler, G. Molnár, G. Petö, E. Zsoldos, L. Rosta, A. Menelle, and R. Bellissent. Neutron-diffraction study of the structure of evaporated pure amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 40 :8030–8032, Oct 1989. doi : 10.1103/PhysRevB.40.8030. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.8030>.
- [11] S. Kugler, L. Pusztai, L. Rosta, P. Chieux, and R. Bellissent. Structure of evaporated pure amorphous silicon : Neutron-diffraction and reverse monte carlo investigations. *Phys. Rev. B*, 48 :7685–7688, Sep 1993. doi : 10.1103/PhysRevB.48.7685. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.7685>.
- [12] J. Fortner and J. S. Lannin. Radial distribution functions of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 39 :5527–5530, Mar 1989. doi : 10.1103/PhysRevB.39.5527. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.5527>.
- [13] J. Dixmier, R. Mosseri, and C. Sella. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 52, 1979. doi : 10.1002/pssa.2210520215. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210520215>.
- [14] A. Filipponi, F. Evangelisti, M. Benfatto, S. Mobilio, and C. Natoli. Structural investigation of a-Si and a-Si : H using x-ray-absorption spectroscopy at the Si K edge. *Phys. Rev. B*, 40 :9636–9643, Nov 1989. doi : 10.1103/PhysRevB.40.9636. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.9636>.
- [15] K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. Robertson, J. Wang, and S. Moss. High resolution radial distribution function of pure amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :3460–3463, Apr 1999. doi : 10.1103/PhysRevLett.82.3460. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.3460>.

- [16] K. F. Heidemann, M. Grüner, and E. Te Kaat. Optical characterization of damage and concentration profiles in H ion implanted amorphous silicon. *Radiation effects*, 82(1-2) :103–131, 1984.
- [17] F. Wooten, K. Winer, and D. Weaire. Computer generation of structural models of amorphous Si and Ge. *Phys. Rev. Lett.*, 54 :1392–1395, Apr 1985. doi : 10.1103/PhysRevLett.54.1392. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.54.1392>.
- [18] B. R. Djordjević, M. F. Thorpe, and F. Wooten. Computer model of tetrahedral amorphous diamond. *Physical Review B*, 52(8) :5685, 1995.
- [19] G. T. Barkema and N. Mousseau. High-quality continuous random networks. *Phys. Rev. B*, 62 :4985–4990, Aug 2000. doi : 10.1103/PhysRevB.62.4985. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.4985>.
- [20] R. L. C. Vink, G. T. Barkema, M. A. Stijnman, and R. H. Bisseling. Device-size atomistic models of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 64 :245214, Dec 2001. doi : 10.1103/PhysRevB.64.245214. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.245214>.
- [21] R. L. C. Vink and G. T. Barkema. Large well-relaxed models of vitreous silica, coordination numbers, and entropy. *Phys. Rev. B*, 67 :245201, Jun 2003. doi : 10.1103/PhysRevB.67.245201. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.245201>.
- [22] N. Mousseau, G. T. Barkema, and S. M. Nakhmanson. Recent developments in the study of continuous random networks. *Philosophical Magazine, Part B*, 82 : 171–183, Jan 2002. doi : 10.1080/13642810208208540.
- [23] S. Nakhmanson, P. Voyles, N. Mousseau, G. Barkema, and D. Drabold. Realistic models of paracrystalline silicon. *Phys. Rev. B*, 63 :235207, May 2001. doi : 10.1103/PhysRevB.63.235207. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.235207>.

- [24] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31 :5262–5271, Apr 1985. doi : 10.1103/PhysRevB.31.5262. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.5262>.
- [25] R. L. C. Vink, G. T. Barkema, W. F. van der Weg, and N. Mousseau. Fitting the Stillinger-Weber potential to amorphous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 282(2-3) :248–255, 2001. ISSN 0022-3093. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00342-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00342-8). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309301003428>.
- [26] M. Bazant, E. Kaxiras, and J. Justo. Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon. *Phys. Rev. B*, 56 :8542–8552, Oct 1997. doi : 10.1103/PhysRevB.56.8542. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.8542>.
- [27] G. T. Barkema and N. Mousseau. Event-based relaxation of continuous disordered systems. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :4358–4361, Nov 1996. doi : 10.1103/PhysRevLett.77.4358. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.4358>.
- [28] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B*, 38 :9902–9905, Nov 1988. doi : 10.1103/PhysRevB.38.9902. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.9902>.
- [29] S. Cook and P. Clancy. Comparison of semi-empirical potential functions for silicon and germanium. *Phys. Rev. B*, 47 :7686–7699, Apr 1993. doi : 10.1103/PhysRevB.47.7686. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.7686>.
- [30] K. Gärtner, D. Stock, B. Weber, G. Betz, M. Hautala, G. Hobler, M. Hou, S. Arite, W. Eckstein, J.J. Jiménez-Rodríguez, A.M.C. Pérez-Martín, E.P. Andriobet, V. Konoplev, A. Gras-Marti, M. Posselt, M.H. Shapiro, T.A. Tombrello,

- H.M. Urbassek, H. Hensel, Y. Yamamura, and W. Takeuchi. Round robin computer simulation of ion transmission through crystalline layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 102 :183–197, 1995. ISSN 0168-583X. doi : 10.1016/0168-583X(95)00489-0. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X9580139D>.
- [31] J. F. Ziegler and J. P. Biersack. The stopping and range of ions in matter. In D. A. Bromley, editor, *Treatise on Heavy-Ion Science*, pages 93–129. Springer US, 1985. ISBN 978-1-4615-8105-5. doi : 10.1007/978-1-4615-8103-1\_3. URL [http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1\\_3](http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3).
- [32] R. Biswas, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, and C. M. Soukoulis. Electronic structure of dangling and floating bonds in amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 63 :1491–1494, Oct 1989. doi : 10.1103/PhysRevLett.63.1491. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.63.1491>.
- [33] P. Biswas, R. Atta-Fynn, and D. A. Drabold. Reverse monte carlo modeling of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 69 :195207, May 2004. doi : 10.1103/PhysRevB.69.195207. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.195207>.
- [34] G. Lulli, E. Albertazzi, S. Balboni, and L. Colombo. Defect-induced homogeneous amorphization of silicon : the role of defect structure and population. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(6) :2077, 2006.
- [35] A. Mattoni and L. Colombo. Nonuniform growth of embedded silicon nanocrystals in an amorphous matrix. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :205501, Nov 2007. doi : 10.1103/PhysRevLett.99.205501. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.205501>.
- [36] I. Santos, L. A. Marqués, L. Pelaz, and L. Colombo. Elucidating the atomistic mechanisms driving self-diffusion of amorphous si during annealing. *Phys. Rev.*

- B*, 83 :153201, Apr 2011. doi : 10.1103/PhysRevB.83.153201. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.153201>.
- [37] J.-F. Joly. *Étude sur la cinétique des défauts structuraux dans le silicium amorphe*. PhD thesis, 2013.
- [38] Y. Pan, F. Inam, M. Zhang, and D. A. Drabold. Atomistic origin of urbach tails in amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :206403, May 2008. doi : 10.1103/PhysRevLett.100.206403. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.206403>.
- [39] K. Morigaki. *Physics of Amorphous Semiconductors*. Bromley, D.Allan, 1999. ISBN 978-9-8102-1381-7.
- [40] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1) :1 – 19, 1995. ISSN 0021-9991. doi : <http://dx.doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002199918571039X>.
- [41] N. F. Mott and E. A. Davis. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford University Press, 2012.
- [42] A. Witvrouw and F. Spaepen. Viscosity and elastic constants of amorphous Si and Ge. *Journal of Applied Physics*, 74(12) :7154–7161, 1993. doi : <http://dx.doi.org/10.1063/1.355031>. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/74/12/10.1063/1.355031>.
- [43] M. Fehr, A. Schnegg, B. Rech, O. Astakhov, F. Finger, R. Bittl, C. Teutloff, and K. Lips. Metastable defect formation at microvoids identified as a source of light-induced degradation in a-Si : H. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :066403, Feb 2014. doi : 10.1103/PhysRevLett.112.066403. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.066403>.



- [44] M. Ishimaru. Molecular-dynamics study on atomistic structures of amorphous silicon. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(19) :4181, 2001. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/13/i=19/a=301>.
- [45] M. Ishimaru, S. Munetoh, and T. Motooka. Generation of amorphous silicon structures by rapid quenching : A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, 56 :15133–15138, Dec 1997. doi : 10.1103/PhysRevB.56.15133. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.15133>.
- [46] J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov, and S. Yip. Interatomic potential for silicon defects and disordered phases. *Phys. Rev. B*, 58 :2539–2550, Aug 1998. doi : 10.1103/PhysRevB.58.2539. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.2539>.
- [47] X. Urli, C. L. Dias, L. J. Lewis, and S. Roorda. Point defects in pure amorphous silicon and their role in structural relaxation : A tight-binding molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, 77 :155204, Apr 2008. doi : 10.1103/PhysRevB.77.155204. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.155204>.
- [48] R. Lutz. *Étude de la relaxation des défauts ponctuels dans les matériaux amorphes par dynamique moléculaire*. Thèse (M.Sc.)—Université de Montréal, 1993. URL <http://books.google.ca/books?id=VrlxNAEACAAJ>.
- [49] J.-C. Pothier, F. Schiettekatte, and L. J. Lewis. Flowing damage in ion-implanted amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 83 :235206, Jun 2011. doi : 10.1103/PhysRevB.83.235206. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.235206>.
- [50] C. L. Dias. *Influence des défauts ponctuels sur la relaxation du silicium amorphe*. Thèse (M.Sc.)—Université de Montréal, 2001.
- [51] W. D. Luedtke and U. Landman. Preparation, structure, dynamics, and energetics of amorphous silicon : A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, 40 :1164–1174,

- Jul 1989. doi : 10.1103/PhysRevB.40.1164. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.1164>.
- [52] C. Stewart. *Complex structures in tetrahedrally bonded semiconductors*. PhD thesis, 1994.
- [53] S. J. Clark, J. Crain, and G. J. Ackland. Comparison of bonding in amorphous silicon and carbon. *Phys. Rev. B*, 55 :14059–14062, Jun 1997. doi : 10.1103/PhysRevB.55.14059. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.14059>.
- [54] I. Stich, R. Car, and M. Parrinello. Amorphous silicon studied by ab initio molecular dynamics : Preparation, structure, and properties. *Phys. Rev. B*, 44 :11092–11104, Nov 1991. doi : 10.1103/PhysRevB.44.11092. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.11092>.
- [55] S. T. Pantelides. Defects in amorphous silicon : A new perspective. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :2979–2982, Dec 1986. doi : 10.1103/PhysRevLett.57.2979. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.57.2979>.
- [56] M. Stutzmann and D. K. Biegelsen. Dangling or floating bonds in amorphous silicon ? *Phys. Rev. Lett.*, 60 :1682–1682, Apr 1988. doi : 10.1103/PhysRevLett.60.1682. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.60.1682>.
- [57] J. C. Phillips. Comment on "Defects in amorphous silicon : A new perspective". *Phys. Rev. Lett.*, 58 :2824–2824, Jun 1987. doi : 10.1103/PhysRevLett.58.2824. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.2824>.
- [58] P. A. Fedders and A. E. Carlsson. Defect states at floating and dangling bonds in amorphous Si. *Phys. Rev. B*, 37 :8506–8508, May 1988. doi : 10.1103/PhysRevB.37.8506. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.8506>.

- [59] S. Knief and W. von Niessen. Electron spin resonance signals in a-Si : dangling versus floating bonds. *Phys. Rev. B*, 60 :5412–5416, Aug 1999. doi : 10.1103/PhysRevB.60.5412. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.5412>.
- [60] P. Dagenais, L. J. Lewis, and S. Roorda. Understanding subtle changes in medium-range order of amorphous silicon. 2014, Submitted.

## Annexe I

### Le paramètre de corrélation spatiale et le système de référence

Dans la seconde partie de ce travail (chapitre 4), on tente de déterminer si les défauts de coordination sont distribués aléatoirement dans le système amorphe, ou si à l'inverse il existe soit une corrélation spatiale entre eux (tendance à former des liens), soit une anti-corrélation (tendance à être distanciés d'au moins deux liens). Pour ce faire, on introduit un paramètre  $P_{ij}$  permettant de mesurer le niveau de corrélation spatiale entre les atomes de coordination  $i$  et  $j$ . La définition mathématique de ce paramètre est explicitée directement au chapitre 4. À des fins de comparaison, on définit un paramètre de référence  $P_{ij}^{ref}$ , correspondant à un système où les atomes ainsi que les liens sont distribués aléatoirement, de telle sorte que la position et la coordination des sites soient deux quantités décorréliées. Le système de référence n'a pas de signification physique, et la moindre contrainte, par exemple, un nombre maximal de 1<sup>ers</sup> voisins, ou une longueur maximale ou minimale des liens, induit des corrélations spatiales entre les atomes, en fonction de leur nombre de coordination. À la figure I.2, on trace le rapport  $P_{45}/P_{45}^{ref}$  pour deux systèmes différents. L'axe des abscisses correspond au nombre de modèles utilisés pour moyenner la valeur de  $P_{45}/P_{45}^{ref}$ ; on observe que cette valeur converge lorsque le nombre de systèmes devient très grand. Les deux systèmes contiennent 100 000 atomes et 200 000 liens (de sorte que la coordination moyenne soit de quatre), avec la même densité que celle de notre modèle amorphe. L'un des deux constitue un réseau de sites et de liens disposés complètement aléatoirement, sans aucune contrainte, et le rapport  $P_{45}/P_{45}^{ref}$  converge bel et bien vers 1, tandis que le second est soumis à un nombre maximal de liaisons par atomes (six), et dans ce cas-ci, le rapport tend vers une valeur supérieure à 1, ce qui indique que les atomes de coordination quatre et cinq sont corrélés spatialement.

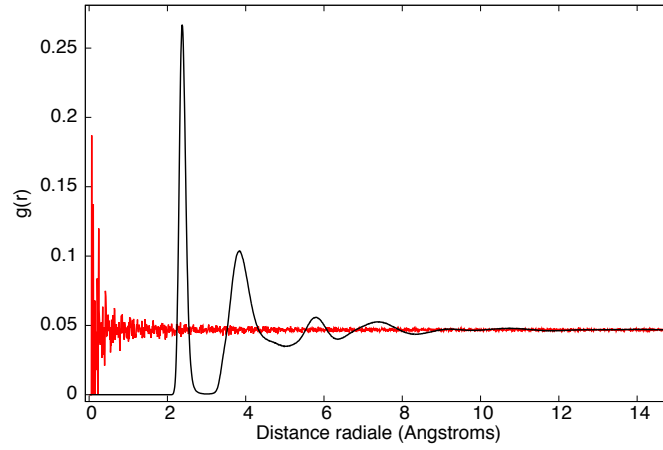


Figure I.1 – En noir : FDR d'un modèle de a-Si (relaxé avec le potentiel mSW) ; en rouge : FDR d'un modèle d'atomes disposés aléatoirement, de même densité.

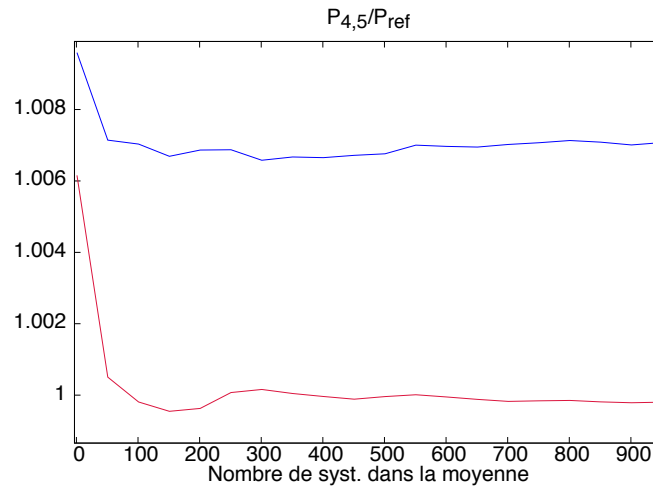


Figure I.2 –  $P_{45}/P_{45}^{\text{réf}}$  : Rapport entre le paramètre de corrélation mesuré ( $P_{45}$ ), et le paramètre de référence calculé théoriquement ( $P_{45}^{\text{réf}}$ ), correspondant à un système sans corrélations spatiales entre les défauts de coordination 4 et 5. En rouge : mesures extraites d'un système sans aucune contrainte (complètement aléatoire) ; en bleu : mesures extraites d'un système où le nombre maximal de liens par atome vaut 6.